Série A, N° 3912
N° D'ORDRE
4763

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Guy Bruno JASSE
Ingénieur E. N. S. C. P.

1re THESE

Préparation et propriétés de copolyestéramides

2e THESE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 6 Juin 1962 devant la Commission d'examen

M. CHAMPETIER Président
M. SOUCHAY
M. WILLEMART } Examinateurs

Série A, N° 3912
N° D'ORDRE
4763

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Guy Bruno JASSE
Ingénieur E. N. S. C. P.

1re THESE

Préparation et propriétés de copolyestéramides

2e THESE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 6 Juin 1962 devant la Commission d'examen

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

M. CHAMPETIER Président
M. SOUCHAY } Examinateurs
M. WILLEMART }

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41538119_0003

Janvier 1962

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PROFESSEURS

Doyen ..... M. ZAMANSKY

G. JULIA	T	Analyse sup. et algèbre sup.
De BROGLIE	T	Théories physiques
PRENANT	T	Anatomie et histol. comparées
PÉRÈS	T	Mécanique des fluides et applic.
GRASSÉ	T	Evolution des êtres organisés
PRÉVOST	T	Chimie organique
CHAUDRON	T	Chimie appliquée
WYART	T	Minéralogie et cristallographie
TEISSIER	T	Zoologie
MANGENOT	T	Biologie végétale (Orsay)
AUGER (P.)	T	Physique quantique et relativité
MONNIER	T	Physiologie générale
PIVETEAU	T	Paléontologie
ROCARD	T	Physique (E.N.S.)
CARTAN (H.)	T	Mathématiques (E.N.S.)
LAFFITTE	T	Chimie générale
FAVARD	T	Géométrie supérieure
COULOMB	T	Physique du globe
Mlle COUSIN	T	Biologie animale (S.P.C.N.)
CHRÉTIEN	T	Chimie minérale
DRACH (P.)	T	Zoologie
KASTLER	T	Physique (E.N.S.)
EPHRUSSI	T	Génétique
RIVIÈRE	T	Géologie (S.P.C.N.) et sédim.
GAUTHERET	T	Biologie végétale (P.C.B.)
LUCAS R.	T	Recherches physiques
THOMAS (A.)	T	Biologie cellulaire
ARNULF	T	Optique appliquée
MORAND (M.)	T	Enseignement de physique
SOLEILLET	T	Physique (P.C.B.)
FORTIER	T	Mécanique expér. des fluides
DANJON	T	Astronomie
PETIT	T	Biologie maritime
QUENEY	T	Météorologie et dynam. atmosph.
GALLIEN	T	Embryologie
EICHHORN	T	Botanique
De CUGNAC	T	Biologie végétale (S.P.C.N.)
Mlle CAUCHOIS	T	Chimie physique
THELLIER	T	Physique du globe
L'HÉRITIER	T	Biologie générale (Orsay)
GRIVET	T	Radioélectricité (Orsay)
PONCIN	T	Mécanique générale
DUBREIL	T	Arithmétique et théor. des nombres
QUELET	T	Chimie organique
CAGNIARD	T	Géophysique appliquée
CHAMPETIER	T	Chimie macromoléculaire
CUVILLIER	T	Micropaléontologie
JUNG	T	Pétrographie
TRILLAT	T	Microscopie et diffract. électronique
WIEMANN	T	Chimie organique et structurale
JACQUINOT	T	Spectrosc. et phys. céleste (Orsay)
VASSY	T	Physique de l'atmosphère
DESTOUCHES	T	Théories physiques
AMIEL	T	Chimie générale
HOCART	T	Minéralogie et cristallographie
MATHIEU (J.-P.)	T	Physique (Optique)
COUTEAUX	T	Biologie animale (P.C.B.)
MAY	T	Zoologie (Orsay)
CHOQUET	T	Théorie des fonctions et topologie
FELDMANN	T	Biologie végétale marine
GUINIER	T	Physique des solides (Orsay)
JOST	T	Physiologie comparée
FORTET	T	Calcul des probab. et phys. math.
SCHWARTZ	T	Calcul différentiel et intégral
CHOUARD	T	Physiologie végétale
MALAVARD	T	Aviation (Technique aéronautique)
BRELOT	T	Calcul différentiel et intégral
NORMANT	T	Synthèse organique générale
BÉNARD	T	Chimie minérale
BUVAT	T	Botanique (E.N.S).
DUGUÉ	T	Stastistiques mathématiques
SOULAIRAC	T	Psychophysiologie
ULRICH	T	Physiologie végétale (E.N.S.)
MARÉCHAL	T	Optique théorique et appliquée
KIRRMANN	T	Théories chimiques
CHADEFAUD	T	Botanique
Mlle LE BRETON	T	Physiologie de la nutrition
SALEM	T	Mathématiques générales
LELONG	T	Applications de l'analyse à la géom.
DEVILLERS	T	Anatomie et histologie comparées
EHRESMANN	T	Topologie algébrique
FRANÇON	T	Physique (S.P.C.N.)
GLANGEAUD	T	Géogr. physique et géol. dynamique
GODEMENT	T	Mathématiques (M.P.C.)
PISOT	T	Technique mathémat. de la phys.
ROCH (E.)	T	Géologie
SCHATZMAN	T	Astrophysique
TERMIER	T	Paléontologie stratigraphique
ZAMANSKY	T	Mathématiques générales
LENNUIER	T	Physique (M.G.P.)
RIZET	T	Génétique (Orsay)
ROUTHIER	T	Géologie appliquée

Mme TONNELAT	T	Physique théorique
DIXMIER	T	Mathématiques (M.P.C.)
SOUCHAY	T	Chimie générale
AIGRAIN	T	Electrotechn. générale
BRUSSET	T	Chimie systématique
LÉVY (M.)	T	Physique théor. des hautes énergies
Mme CHAIX	T	Chimie biologique
Mme HUREL-PY		Biologie végétale (P.C.B.)
PIAUX	T	Chimie (M.P.C.)
BRUN	T	Mécanique théor. des fluides
LEDERER	T	Chimie biologique
Mme DUBREIL	T	Mathématiques (Agrég.)
Mme LELONG	T	Mathématiques (E.N.S.)
BELLAIR	T	Géologie (S.P.C.N.)
COTTE	T	Physique électricité
DUBOIS (J.-E.)	T	Chimie organique
LAMOTTE	T	Zoologie (E.N.S.)
MICHEL (André)	T	Chimie minérale (Orsay)
OLMER	T	Energétique générale
ROUAULT	T	Electricité (Orsay)
GAUTHIER	T	Mécanique appliquée
BARCHEWITZ	T	Chimie physique
BROSSEL	T	Physique atomique
BUSER		Physiologie comparée
CAMUS		Physiologie vég. (B.M.P.V.)
CASTAING	T	Physique (Orsay)
CURIEN	T	Minéralogie et cristallographie
MOYSE	T	Physiologie végétale (Orsay)
NOIROT		Evolution des êtres organisés
PANNETIER	T	Chimie générale (Orsay)
POSSOMPES	T	Zoologie
PULLMANN	T	Chimie théorique
TEILLAC	T	Phys. nucléaire et radioactivité
TONNELAT	T	Biologie physicochimique
VILLE	T	Econométrie
WILLEMART		Chimie (P.C.B.)
DODÉ	T	Chimie (Orsay)
FREYMANN	T	Recherches physiques
GUINOCHET	T	Biologie végétale (Orsay)
ROLLET	T	Chimie (P.C.B.)
Mlle JOSIEN	T	Chimie (S.P.C.N.)
CHEVALLEY	T	Géom. alg. et théor. des groupes
ARNOULT	T	Electronique (Orsay)
CHAPELLE	T	Physique (Orsay)
DELANGE	T	Mathématiques (Orsay)
DENY	T	Mathématiques générales (Orsay)
GERMAIN	T	Mécanique théorique des fluides
LUCAS (G.)	T	Géologie
ALLARD	T	Chimie physique
BERTHELOT	T	Phys. fond. des haut. énerg. (Orsay)
BRICARD	T	Météorologie et phys. de l'atmosph.
Mme ALBÉ-FESSARD		Psychophysiologie
FRIEDEL		Physique des solides (Orsay)
JULIA (M.)		Etude des molécul. natur. compl.
LENDER	T	Biol. animale (S.P.C.N.) - (Orsay)
MAGAT		Physicochimie des radio-éléments
Mlle QUINTIN	T	Electrochimie
MONOD	T	Chimie du métabolisme
BENOIT	T	Physiologie animale (Orsay)
De POSSEL	T	Analyse numérique
CHARLOT	T	Chimie analytique
HAISSINSKY	T	Radiochimie
LEMÉE	T	Physiologie vég. B.M.P.V. (Orsay)
GUÉRIN	T	Chimie M.P.C. (Orsay)
CHATELET (M.)		Chimie (P.C.B.)
JEAN	T	Physique nucléaire (Orsay)
MATTLER	T	Physique S.P.C.N. (Orsay)
MICHEL (Louis)		Phys. théor. des htes énerg. (Orsay)
BERGERARD		Zoologie (Orsay)
BERTEIN		Electronique (Orsay)
BOUISSIÈRES		Chimie des radioéléments (Orsay)
Mme COUTURE		Thermodynam. et mécan. physique
ELLENBERGER		Géologie appliquée s. le terrain
FRANC		Biologie animale (P.C.B.)
SCHNELL		Botanique tropicale (Orsay)
STOLKOWSKI		Physiologie générale
ACHER		Chimie biologique (Orsay)
BAUDOIN		Biologie animale P.C.B.
BEAUMONT		Biologie animale S.P.C.N.
BLAMONT		Géophysique ionosphère
BOURREAU		Botanique
CURIE (D.)		Physique (M.G.P.)
DURAND-DELGA		Géologie
FRÉON	T	Chimie organique (Orsay)
HELLER		Physiologie végétale
TORTRAT		Calcul des probabilités
CAILLEUX		Géologie (S.P.C.N.)
MAGNAN	T	Physique (S.P.C.N.)
DAUDEL	T	Méc. ondul. appl. à la chim. théor. et à la physique nucléaire
Mlle FOURCROY		Biologie végétale (S.P.C.N.)
Mme CHOQUET-BRUHAT	T	Mécan. analytique et mécan. céleste
Mlle VEIL		Physiologie générale
LWOFF	T	Microbiologie
SIESTRUNCK	T	Mécan. physique et expérimentale
LACOMBE	T	Métallurgie des métaux nucléaires
BROCHARD	T	Physique P.C.B. (Orsay)
CABANNES	T	Mécanique générale
LESIEUR	T	Mathématiques M.P.C. (Orsay)
MAZET	T	Mécanique générale (Orsay)
CAIRE		Géogr. phys. et géolog. dynamique
COMOLET		Mécanique des fluides
CORABŒUF		Physiologie animale
DELLOUE		Physique de l'exosphère
GORENFLOT		Botanique II (Orsay)
HOUILLON		Biologie animale (P.C.B.)
JULLIEN (J.)		Chimie (P.C.B.)
MALGRANGE		Technique mathém. de la physique
OLIVIER		Anthropologie
NOZERAN	T	Botanique II (Orsay)
BLANC-LAPIERRE		Physique E.N.S. (Orsay)

Secrétaire général ... R. POULLAIN

A la mémoire de ma Mère.

A mon Père,

Aux Miens.

A mon Maître,

Monsieur le Professeur G. CHAMPETIER
Membre de l'Institut.

Directeur honoraire du Centre
National de la Recherche Scientifique.

Professeur à la Faculté des Sciences
de l'Université de Paris.

Directeur des Etudes à l'Ecole
Supérieure de Physique et de Chimie
Industrielles de la Ville de Paris.

En témoignage de ma profonde admiration.

Je remercie Messieurs SOUCHAY et WILLEMART, Professeurs à la Faculté des Sciences de Paris, d'avoir bien voulu accepter de faire partie du jury de cette thèse.

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Macromoléculaire de l'Ecole Supérieure de Physique et de Chimie Industrielles de la Ville de Paris, sous la direction de M. le Professeur Georges CHAMPETIER.

Je le remercie pour ses encouragements et ses conseils précieux et lui exprime toute ma gratitude pour sa grande bienveillance.

Que Mr. le Professeur Charles SADRON, Directeur du Centre de Recherches sur les Macromolécules de Strasbourg, trouve ici l'expression de ma reconnaissance pour avoir bien voulu s'intéresser à mes travaux.

Ma gratitude va également au Centre National de la Recherche Scientifique dont l'aide matérielle m'a permis d'effectuer ces recherches.

Je remercie également Mme J. PARROD qui a bien voulu réaliser les clichés de rayons X et le Centre de Microanalyse du Laboratoire Municipal pour l'appui technique dont il a bien voulu me faire profiter.

Mes camarades de Laboratoire pour l'amitié qu'ils m'ont témoignée ont droit à toute ma sympathie, en particulier MM. B. CHAUVEL et P. KIENER en qui j'ai trouvé des amis.

I N T R O D U C T I O N.

Dans la série des élastomères de synthèse, certains types de substances élastiques, par exemple le Vulcaprène A (1), sont obtenus à partir de polyestéramides modifiés par des diisocyanates. En général ces polyestéramides sont préparés par action d'un diacide sur une diamine et un diol, ou sur un aminoalcool. Dans le premier cas la réaction de copolycondensation est la suivante :

$$2\ HOCO(CH_2)_nCOOH + NH_2(CH_2)_m\ NH_2 + HO\text{-}(CH_2)_p\text{-}OH \longrightarrow$$

$$NH_2(CH_2)_m\ NHCO(CH_2)_n\ COOH + HO(CH_2)_p\text{-}O\text{-}CO\text{-}(CH_2)_nCOOH + 2H_2O$$

La réaction peut se poursuivre soit entre plusieurs molécules de polymères, soit entre des molécules de polymère et de monomère. Le stade final conduit à un copolymère statistique contenant des liaisons amide -CO-NH- et ester -CO-O- (2). Les propriétés de ces polymères varient beaucoup selon les composés utilisés et les conditions de préparation. En général elles sont intermédiaires entre celles des homopolymères purs.

Afin d'augmenter la longueur des chaines de ces polyestéramides, donc leurs masses macromoléculaires, divers auteurs proposent de les traiter par des diisocyanates (3, 4, 5, 6). Il se produit une réaction de couplage des macromolécules par réaction en bout de chaine et des réactions de pontage sur l'hydrogène de la liaison amide -CO-NH-. Les produits finaux ainsi obtenus présentent des propriétés élastiques intéressantes. Ces dernières années de nombreux brevets concernant ces produits ont été pris. Ils traitent tous de mélanges assez complexes obtenus en ajoutant aux trois constituants essentiels différents composés, tel le glycérol (7), l'anhydride maléique (8) la monoéthanolamine (9) etc....

D'autre part, les résultats publiés concernent principalement les propriétés technologiques -(souplesse, élasticité, dureté, point de fusion....) de polyestéramides de degré de polycondensation élevé .

Nous avons pour notre part, étudié la cinétique de copolycondensation d'un aminoacide : l'acide amino-11 undécanoïque $NH_2(CH_2)_{10}COOH$ et de deux acides alcools : l'acide hydroxy-11 undécanoïque $HO(CH_2)_{10}COOH$ et l'acide hydroxy-9 nonanoïque $HO(CH_2)_8COOH$,et les propriétés des produits obtenus.

Notre étude comprendra dans un premier chapitre les méthodes de préparation des monomères purs, puis un deuxième chapitre consacré à l'étude cinétique de la copoly-

-condensation de ces monomères. Il s'y rattache la détermination des masses macromoléculaires moyennes en nombre par dosage des groupements terminaux et l'étude des réarrangements entre polyester et polyamide qui a permis de donner une interprétation du mécanisme réactionnel.

Les propriétés physiques des copolycondensats obtenus font l'objet du troisième chapitre.

Dans le quatrième chapitre la structure cristalline des copolycondensats est étudiée par diffraction des rayons X.

Enfin les propriétés mécaniques des fibres des copolyestéramides sont données dans le cinquième chapitre.

Bibliographie.

1/ - D.A. HARPER, W.F. SMITH et H.G. WHITE
Rubber Chem. and Technol. 23, 608-614 (1950)

2/ - M.M. BRUBAKER, R.E. CHRIST et D.D. COFFMANN
U.S.P. 2.224.037 (1941).

3/ - R.E. CHRIST et W.E. HANFARD
U.S.P. 2.333.639 (1943).

4/ - T.J. MASTIN et N.V. SEEGER
U.S.P. 2.625.535 (1953).

5/ - G.T. VAALA et C.E. FRANCK
U.S.P. 2.422.271 (1947).

6/ - J.M. BUIST, D.A. HARPER, W.F. SMITH et G.N. WELDING
U.S.P. 2.424.885 (1947).

7/ - E.A. LASHER U.S.P. 2.476.034 (1949).

8/ - F.A. SATTLER, J. SWIRS et J.G. FARD
U.S.P. 2.626.223 (1953).

9/ - E.L. KROPA U.S.P. 2.440.516 (1948).

C H A P I T R E I

PREPARATION DES MONOMERES

L'acide amino-11 undécanoïque nous a été fourni par la Société ORGANICO. Nous l'avons purifié par recristallisation dans l'eau.

Nous avons par contre préparé les acides hydroxy-11 undécanoïque et hydroxy-9 nonanoïque.

Ces acides font partie de la série des acides alcools polyméthylènes carboniques qui a été préparée par CHUIT et HAUSSER (1) de 8 à 21 atomes de carbone et par LYCAN et ADAMS (2) de 9 à 13 atomes de carbone par ozonisation d'esters éthyliques d'acides aliphatiques ω-aldéhydiques.

PREPARATION DE L'ACIDE HYDROXY-11 UNDECANOIQUE.

Cet acide a été préparé par CHUIT et HAUSSER (1) soit par hydrolyse de l'hydroxy-11 undécane nitrile obtenu lui-même à partir du bromo-10 décanol, soit par condensation malonique sur le bromo-9 nonanol.

Nous avons préféré employer la méthode de WALKER et LUMSDEN (3), qui utilise l'acide bromo-11 undécanoïque, car nous disposons de ce produit au laboratoire. Le principe de la réaction est très simple; il consiste à faire réagir l'hydro-

xyde d'argent AgOH sur le bromo-acide.

$$AgOH + Br(CH_2)_{10}COOH \longrightarrow AgBr + HOCH_2(CH_2)_9COOH$$

L'acide bromo-11 undécanoïque brut a été préalablement recristallisé deux fois dans l'éther de pétrole à raison de 100 g d'acide par litre avec 5% de noir végétal. Après dissolution et filtration à chaud, la cristallisation de l'acide est provoquée en refroidissant la solution dans un mélange réfrigerant carboglace-acétone.

L'acide hydroxy-11 undécanoïque est ensuite préparé de la façon suivante :

- 265 g d'acide bromo-11 undécanoïque placés dans un ballon de deux litres, muni d'un agitateur et d'un thermomètre, sont dissous dans 1 litre de soude N. De l'hydroxyde d'argent fraichement précipité à partir de 170 g de nitrate d'argent est ajouté après dissolution complète du dérivé bromé. La température est portée à 60-70° et la réaction prolongée pendant 12 heures.Après essorage des sels d'argent, le précipité est repris par de la soude N et les deux filtrats sont mélangés, puis acidifiés par de l'acide nitrique. L'acide alcool brut précipité est essoré et séché. Il est ensuite recristallisé trois fois dans du benzène. Il a un point de fusion de 67° (banc de Koffler; capillaire). WALKER et LUMSDEN (3) 70° et STOLL et ROUVE (4) 67°.

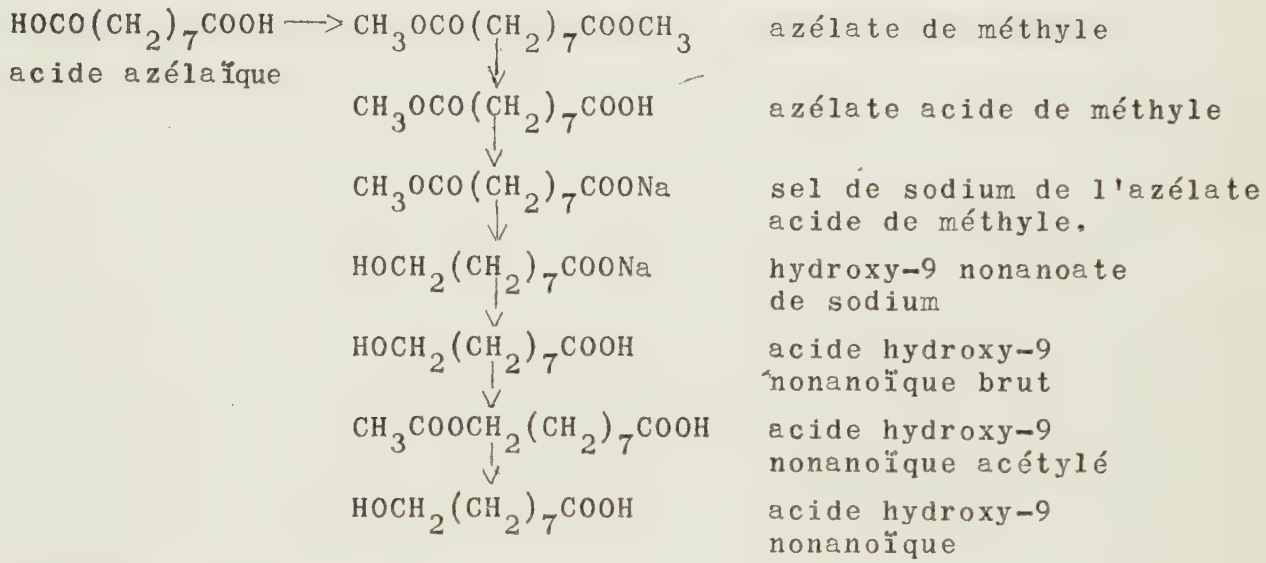
Analyse : Calculé % C : 65,35 H : 10,89

Trouvé % C : 65,44 H : 11,01

PREPARATION DE L'ACIDE HYDROXY-9 NONANOIQUE.

Nous avons utilisé la méthode de CHUIT et HAUSSER, pour obtenir l'acide brut.

Nous sommes parti de l'acide azélaïque et la suite de réactions est la suivante :



Préparation de l'azélate de méthyle.

Il est obtenu par estérification directe de l'acide azélaïque en présence d'acide sulfurique. Rendement 75%.

Préparation de l'azélate acide de méthyle.

Nous avons utilisé la méthode de FOURNEAU et SABETAY (5). Un mélange équimoléculaire de diacide et de diester est chauffé au reflux pendant 3 heures, puis distillé sous vide. Rendement 33%.

Réduction du sel de sodium de l'azélate acide de méthyle.

L'azélate acide de méthyle est neutralisé exactement par une solution aqueuse de soude à 30%. La solution est amenée à sec au bain d'air. Le sel séché et pulvérisé est réduit par la méthode de BOUVEAULT et BLANC :

- 290 g de sel sont dissous dans 3 litres d'alcool éthylique débarrassé de toute trace d'eau par action d'éthylate de magnésium. 200 g de sodium sont alors ajoutés par petits morceaux. Quand le sodium a complètement réagi, l'éthylate formé est dissous en ajoutant de l'eau. L'alcool éthylique est alors distillé. La solution d'hydroxy-9 nonanoate de sodium est ensuite acidifiée par de l'acide chlorhydrique jusqu'à pH acide et l'acide alcool brut est extrait à l'éther. Après lavage à l'eau de la solution éthérée, le solvant est évaporé.

Purification de l'acide alcool brut.

L'acide alcool peut être séparé de l'acide azélaïque non réduit par une acétylation. En effet le dérivé acétylé est très soluble dans le benzène, contrairement à l'acide azélaïque. L'acide alcool brut précédemment obtenu est dissous dans 1.200 ml d'acide acétique et 80 ml d'acide chlorhydrique. Le mélange réactionnel est maihtenu à l'ébullition pendant 2 heures environ puis versé dans de l'eau et extrait à l'éther.

La solution éthérée est ensuite lavée à l'eau puis le solvant est évaporé. Le produit obtenu est dissous à chaud dans du benzène. L'acide azélaïque cristallise au refroidissement. Après filtration, le benzène est chassé par distillation sous pression ordinaire, puis le dérivé acétylé est distillé sous vide (Eb_3 = 173°). Rendement de la réduction en dérivé acétylé : 20%.

Le dérivé acétylé distillé trois fois pour éliminer l'acide azélaïque restant est ensuite saponifié par une solution aqueuse de potasse à 20%. La solution est évaporée à sec au bain d'air et le sel de sodium de l'acide alcool ainsi obtenu est recristallisé dans l'alcool absolu, avec du noir végétal, puis dissous dans de l'eau et neutralisé par une solution d'acide chlorhydrique N. L'acide est ensuite extrait à l'éther. Après lavage à l'eau et séchage sur sulfate de magnésium ce solvant est évaporé à froid sous pression réduite.

L'acide est ensuite recristallisé dans de l'éthyl benzène ou du tétrachlorure de carbone.

Point de fusion : 54° (Banc de Koffler; capillaire)

Analyse :	Calculé %	C : 62,06	H : 10,34
	Trouvé %	C : 62,10	H : 10,35

Bibliographie.

1/ - P. CHUIT et J. HAUSSER
Helv. Chem. Acta 12, 463 (1929)

2/ - W.H. LYCAN et R. ADAMS
J. Am. Chem. Soc. 51, 625 (1929)

3/ - J. WALKER et J.S. LUMSDEN
J. Chem. Soc. 79, 1193 (1901)

4/ - M. STOLL et A. ROUVE
Helv. Chem. Acta 18, 1105 (1935).

5/ - E. FOURNEAU et S. SABETAY
Bull. Soc. Chim. 45, 840 (1929).

C H A P I T R E II

ETUDE CINETIQUE DE LA COPOLYCONDENSATION.

INTRODUCTION.

L'étude de la polycondensation en masse de l'acide amino-11 undécanoïque a été effectuée par R. AELION (1) Par chauffage sous courant d'azote au-dessus de son point de fusion, il se polycondense avec élimination d'eau suivant l'équation

$$n\ H_2N(CH_2)_{10}\text{-}COOH \longrightarrow H\text{-}\left[HN(CH_2)_{10}CO\right]_n\text{-}OH + (n-1)H_2O$$

En appelant N_o le nombre d'extrémités basiques ou acides par unité de volume avant la réaction et N le nombre de ces mêmes extrémités au temps t, le degré d'avancement de la réaction, p, est égal au rapport du nombre d'extrémités ayant réagi au nombre initial d'extrémités.

$$p = \frac{N_o - N}{N_o}$$

et le degré de polycondensation moyen en nombre $\overline{DP}_n$ est le rapport du nombre total de motifs (ou nombre initial d'extrémités) au nombre de molécules (ou nombre d'extrémités au temps t).

$$\overline{DP}_n = \frac{N_o}{N} = \frac{1}{1 - p}$$

Il s'ensuit que pour obtenir un degré de polycondensation moyen en nombre élevé il est nécessaire que le degré d'avancement de la réaction soit très proche de 1, ce qui nécessite des réactifs très purs et une réaction prolongée.

L'étude cinétique de la polycondensation de l'acide amino-11 undécanoïque a été établie par R. VERGOZ (2). Il a montré que cet aminoacide se polycondensait en suivant l'ordre 2.

Celle de l'acide hydroxy-11 undécanoïque a été faite par BAKER, FULLER et HEISS (3). Elle est d'ordre 3 comme toute polyestérification. L'étude cinétique de la copolycondensation de monomères bifonctionnels a déjà été abordée au point de vue théorique par plusieurs auteurs. R. INOUE (4) suppose que les constantes de vitesse pour les deux monomères de départ sont identiques. Ceci conduit à une expression du degré moyen de polycondensation en nombre $\overline{DP}_n$ qui est analogue à celle que l'on obtient dans le cas de l'homopolycondensation. Par contre L.C. CASE (5) pose le problème de l'étude cinétique de réactions parallèles de plusieurs groupements différents d'un type donné avec un groupement d'un autre type, les constantes de vitesses étant alors différentes. M. LAVALOU (6) et B. CHAUVEL (7) ont traité de la copolycondensation de deux ω-aminoacides de réactivités différentes, l'un possèdant une fonction amine primaire, l'autre une fonction amine secondaire.

RESULTATS EXPERIMENTAUX.

La cinétique de polycondensation des acides alcools a d'abord été abordée.

L'étude complète de la cinétique de copolycondensation des acides amino-11 undécanoïque et hydroxy-11 undécanoïque a ensuite été effectuée. Nous avons vérifié par la suite que l'acide hydroxy-9 nonanoïque se comportait de la même façon que l'acide hydroxy-11 undécanoïque.

La méthode expérimentale de polycondensation utilise une jaquette précédemment décrite (6) thermostatée par reflux de benzoate d'éthyle (212°-213°). Le tube à polycondenser contenant les monomères (1 à 3 g) est purgé de l'air atmosphérique par trois mises sous vide et balayages d'azote pur successifs, avant d'être plongé dans le bain thermostaté. Le courant d'azote est maintenu à 400 ml/mn au moyen d'un débitmètre système Gauthier (l'Air liquide), pendant toute la durée de la réaction. Les masses macromoléculaires moyennes en nombre sont déterminées après polycondensation par dosage des groupements terminaux (8).

a/ - Dosage des groupements acides.

Les groupements acides dans les polyesters et les copolycondensats contenant moins de 50% d'aminoacide, sont dosés conductimétriquement (conductimétre Philips G.M. 4.249 muni de la cellule de mesure Philips G.M. 4.221) par de la potasse alcoolique 0,1 N après mise en solution de 0,2 à 1 g de

polymère dans 50 ml de chloroforme. Avant dosage de la solution 25 ml d'alcool éthylique sont ajoutés pour augmenter la conductibilité. La fonction $1/R = f(\text{ml de KOH N/10 ajoutés})$ dans laquelle R est la résistance de la solution est représentée pratiquement par deux droites dont l'intersection donne le point équivalent.

Soit v ml le volume de la solution basique de titre t , en normalité, pour un prélèvement de masse m g. La masse macromoléculaire moyenne en nombre est donnée par la formule :

$$\overline{Mn} = \frac{m \times 1.000}{t \times v} \quad \text{d'où} \quad \overline{DP}_n = \frac{\overline{Mn} - 18}{M - 18} \qquad (a)$$

M étant la masse moléculaire du monomère. Pour les copolymères nous avons choisi comme valeur de M dans l'expression (a)

$$M = \alpha M_{amino} + (1 - \alpha) M_{hydroxy}$$

α et $1 - \alpha$ étant respectivement les proportions pondérales de l'acide amino-11 undécanoïque et des acides alcools pour 1 g du mélange.

Dans les copolymères contenant plus de 50% d'aminoacide, et pour le polyundécanamide les groupes acides terminaux sont titrés par la potasse benzylique contenant 10% de méthanol en présence de phénolphtaléine. Un exposé précis de la méthode est donné dans la littérature (8). 2 à 3 g de polymère sont dissous dans 100 ml d'alcool benzylique à 170°. Le dosage

est effectué à chaud sous azote. Un essai à blanc est nécessaire à cause de la formation d'acide benzoïque dans les conditions opératoires. Nous avons vérifié la reproductibilité de cette méthode sur un copolymère contenant 50% d'aminoacide. Nous avons trouvé :

$\overline{DP}_n$ conductimétrie = 39,5

$\overline{DP}_n$ alcool benzylique = 41,5

L'écart qui est de 5% est de l'ordre de grandeur des erreurs expérimentales. Il est en effet raisonnable de considérer les mesures conductimétriques comme étant faites à 5% près.

b/ - Dosage des groupements basiques.

Les groupements basiques terminaux dans les copolycondensats et le polyundécanamide sont dosés conductimétriquement avec le même appareil que précédemment, par de l'acide chlorhydrique N/10 (9).

0,2 à 1 g de polymère sont dissous dans 50 ml d'un mélange phénol-alcool éthylique (80%-20% en volume); avant le dosage, 10 à 15 ml d'eau bidistillée sont ajoutés. Les masses macromoléculaires moyennes en nombre et les degrés de polycondensation moyens en nombre sont déterminés comme précédemment.

c/ - Dosage des groupements hydroxyle

Cas des polyesters.

Ce dosage est très important dans le cas des polyesters. En effet, pour ceux obtenus à partir de glycols et de diacides, c'est le seul moyen d'atteindre le degré de polycondensation moyen en nombre, dans le cas de mélanges en proportions non stoechiométriques ou si l'un des constituants s'élimine plus ou moins partiellement par distillation ou sublimation en cours de polycondensation. Il permet également de vérifier que le nombre des extrémités hydroxyle est égal au nombre des extrémités acides, dans les polycondensats préparés à partir d'acides-alcools.

De nombreuses méthodes pour ce dosage ont été proposées par divers auteurs. C'est ainsi que le polymère peut être traité avec du bromure de bromoacétyle, pour convertir les groupes hydroxyle en groupes bromoacétyle dosés ensuite par estimation du contenu en brome du polymère traité (10-11). Une autre méthode consiste à faire agir du phényl-isocyanate sur le polymère, ce qui transforme les groupes hydroxyle en uréthanes, qui sont ensuite dosés par le contenu en azote du polymère modifié (10). Il est également possible, après deutération, de mesurer l'absorption infra-rouge des groupes hydroxyle (12).

Mais la méthode la plus classique est l'action de l'anhydride acétique dans la pyridine. Le nombre d'extrémités hydroxyle est obtenu par différence en dosant

l'acide acétique libéré par hydrolyse, entre un essai témoin et celui contenant la substance. Dans le cas du polyundécanoate nous avons obtenu des résultats différant de 50 à 100% de ceux obtenus par dosage des extrémités acides. Ceci provient du fait qu'au moment de l'hydrolyse, le polymère donne une masse solide qui retient une partie de la solution. La quantité d'acide acétique libéré est alors obtenue par défaut.

CHELNOKOVA, RAFIKOV et KORSHAK (13) effectuent, après acétylation, un indice de saponification sur le polymère acétylé. Les résultats qu'ils obtiennent diffèrent en moyenne de 50% de ceux obtenus par dosage des extrémités acides. Le polymère acétylé peut aussi être complètement hydrolysé et l'acide acétique titré après distillation (14) mais cette opération est délicate a effectuer.

La méthode qui nous a donné le plus de satisfaction est celle employée par KERN, MUNK et SCHMIDT (15). Ils utilisent l'anhydride succinique pour transformer les extrémité hydroxyle de polyesters linéaires en extrémités acides. Ils dosent ensuite ces extrémités.

La réaction est la suivante :

$$\begin{array}{l} CH_2 - CO \\ | \\ CH_2 - CO \end{array} \!\!> O + H - O - R \longrightarrow HOCO-CH_2-CH_2-COO-R$$

CONIX (16) a appliqué cette réaction au dosage des extrémités hydroxyle dans le cas du polyéthylène téréphtalate.

Le mode opératoire que nous avons utilisé est le suivant :

1 g de polymère et 1 g d'anhydride succinique sont dissous dans 25 ml de benzène anhydre. La solution est chauffée au reflux pendant 24 heures. Le produit obtenu est ensuite précipité trois fois par de l'éther éthylique à partir de sa solution benzénique, puis séché. Les groupements acides sont alors dosés conductimétriquement par de la potasse alcoolique 0,1 N le produit étant dissous dans du chloroforme. La masse macromoléculaire est calculée par la formule précédente en divisant bien entendu le volume de réactif titrant par 2.

Les résultats expérimentaux montrant la concordance des deux dosages que nous avons effectués dans le cas du polyundécanoate sont donnés dans le tableau I. La reproductibilité est excellente.

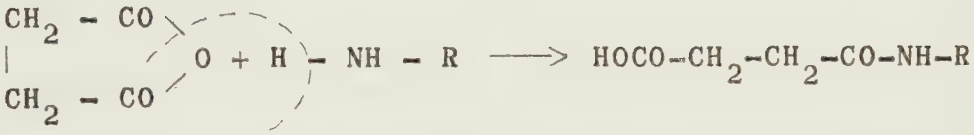
Tableau I

$\overline{DP}_n$ obtenu par dosage des COOH	$\overline{DP}_n$ obtenu par dosage des COOH + OH
56	56
33	34,6
65	68

Cas des polyesteramides.

Nous avons étendu cette réaction au dosage des groupements hydroxyle et amine dans le cas des poly-

-esteramides. Les groupements amine NH_2 donnent la réaction suivante :



Après réaction, toutes les extrémités étant transformées en extrémités acides, le degré de polycondensation moyen en nombre est facilement obtenu.

Le mode opératoire est très voisin du précédent, mais le choix du solvant se révèle délicat.

En effet, les copolymères, insolubles dans le benzène, sont solubles dans la pyridine, ainsi que l'anhydride succinique, mais les reprécipitations à l'éther éthylique ne sont pas totales et il se produit un fractionnement important, au fur et à mesure des reprécipitations, comme le montre le tableau II, obtenu pour un copolymère contenant 50% d'aminoacide.

Tableau II

$\overline{DP}_n$ obtenu par dosage des COOH	$\overline{DP}_n$ obtenu par dosage des COOH, OH, NH_2	
27	Trois reprécipitations	31
	Quatre reprécipitations	37

Ce solvant n'est donc intéressant que pour des copolymères très riches en aminoacide qui ont une solubilité moindre.

Le solvant qui nous a donné les meilleurs résultats est le chlorobenzène pour le copolymère contenant 50% d'aminoacide. Nous avons donc utilisé le mode opératoire suivant: 1 g de polymère et 1 g d'anhydride succinique sont dissous dans 25 ml de chlorobenzène. Après chauffage au reflux pendant 24 heures le polymère est précipité par 900 ml d'éther éthylique. Le produit obtenu est séché, redissous dans du chlorobenzène puis reprécipité à l'éther, le tout deux fois.

Après séchage les extrémités acides sont dosées conductimétriquement comme précédemment.

Nous avons également essayé l'alcool éthylique comme précipitant, l'anhydride succinique y étant beaucoup plus soluble que dans l'éther, mais il se produit un fractionnement important.

Le tableau III résume les résultats obtenus pour un copolymère contenant 50% d'aminoacide.

Tableau III

$\overline{DP}_n$ obtenu par dosage des COOH	$\overline{DP}_n$ obtenu par dosage des COOH, OH, NH_2	Solvant de transformation	Précipitant
14,2	15,4	Pyridine	Ether éthyl.
27	31	Pyridine	Ether éthyl.
	35	Chlorobenzène	Ethanol
34	33	Chlorobenzène	Ether éthyl.
	34		

1/ - Polycondensation des acides alcools en C_9 et C_{11}.

Les masses macromoléculaires moyennes en nombre et les degrés de polycondensation moyens en nombre en fonction du temps pour l'acide hydroxy-11 undécanoïque sont donnés dans le tableau IV. Ceux relatifs à l'acide hydroxy-9 nonanoïque dans le tableau V.

La précision des mesures dépend d'une part de l'erreur sur le dosage, d'autre part de l'erreur provenant de la non reproductibilité des conditions opératoires de la polycondensation.

- pour la première, elle est donnée pratiquement par l'erreur sur v, celle sur m et t étant négligeable; $\frac{\triangle v}{v} \leqslant 3\%$ dans les plus mauvaises conditions.
- pour la seconde, il semble que ce soit la préparation des tubes à polycondenser dans un même état de propreté qui influe beaucoup. En répétant les mesures, il est raisonnable d'admettre 10% comme limite supérieure de l'erreur relative sur le $\overline{DP}_n$

Tableau IV

Polyundécanoate

t Heures	6	10	17	22½	30	34	42
$\overline{M}_n$	3.760	5.900	9.800	11.580	13.200	13.670	17.090
$\overline{DP}_n$	21	32	53	65	72	74	93

Tableau V

Polynonanoate

t Heures	6	15	25	42
$\overline{M}_n$	3.820	6.800	10.000	13.700
$\overline{DP}_n$	24	44	64	88

Les points représentatifs relatifs à ces deux acides alcools se placent sur la même courbe $\overline{DP}_n = f(t)$ ce qui est normal, la réactivité n'étant pas fonction de la longueur de la chaine (17) (fig. 1). La courbe $\overline{DP}_n^2 = f(t)$ représentée sur la figure 2 est une droite ce qui prouve que la polyestérification est du 3ème ordre.

2/ - Copolycondensation du mélange d'un aminoacide et d'un acide-alcool.

Nous avons étudié la cinétique de copolycondensation de mélanges d'acides amino-11 et hydroxy-11 undécanoïques, contenant 10, 50 et 90% en poids d'aminoacide. Les $\overline{DP}_n$ en fonction du temps pour ces différents mélanges sont donnés dans le tableau VI, et les courbes $\overline{DP}_n = f(t)$ représentées avec celles du polyundécanoate (fig.1).

Nous pouvons observer sur les courbes $\overline{DP}_n = f(t)$ une croissance rapide du $\overline{DP}_n$ au début de la polycondensation suivie d'un fléchissement important de la courbe qui

est ensuite représentée au mieux par une droite. Nous avons également déterminé le degré de polycondensation des copolymères en fonction du pourcentage d'aminoacide, pour un temps donné de polycondensation (25 h) tableau VII. Nous avons obtenu une courbe présentant un minimum (fig. 3).

Tableau VI

Polyundécanamide-undécanoates

Copolymère contenant 10% d'aminoacide							
t heures	4	6	10	15	20	25	41
$\overline{M_n}$	2.330	3.113	4.407	6.266	7.339	9.200	14.490
$\overline{DP_n}$	12,5	17	24	34	40	50	79
Copolymère contenant 50% d'aminoacide							
t heures	6	16	25	30	41		
$\overline{M_n}$	2.628	4.110	5.730	7.080	8.050		
$\overline{DP_n}$	14	23	31	39	44		
Copolymère contenant 90% d'aminoacide							
t heures	6	16h20	24	30	41		
$\overline{M_n}$	4.340	6.170	7.550	8.690	10.125		
$\overline{DP_n}$	24	34	41	47	55		

Tableau VII

Polyundécanamide-undécanoates polycondensés 25 h

% aminoacide	Hyd.11	10	20	30	40	50	60	70
$\overline{M}_n$	12.300	9.200	8.230	5.600	6.040	5.730	6.570	6.500
$\overline{DP}_n$	67	50	45	30	33	31	36	35

% aminoacide	80	90	Am.-11
$\overline{M}_n$	6.500	7.550	36.600
$\overline{DP}_n$	35	41	200

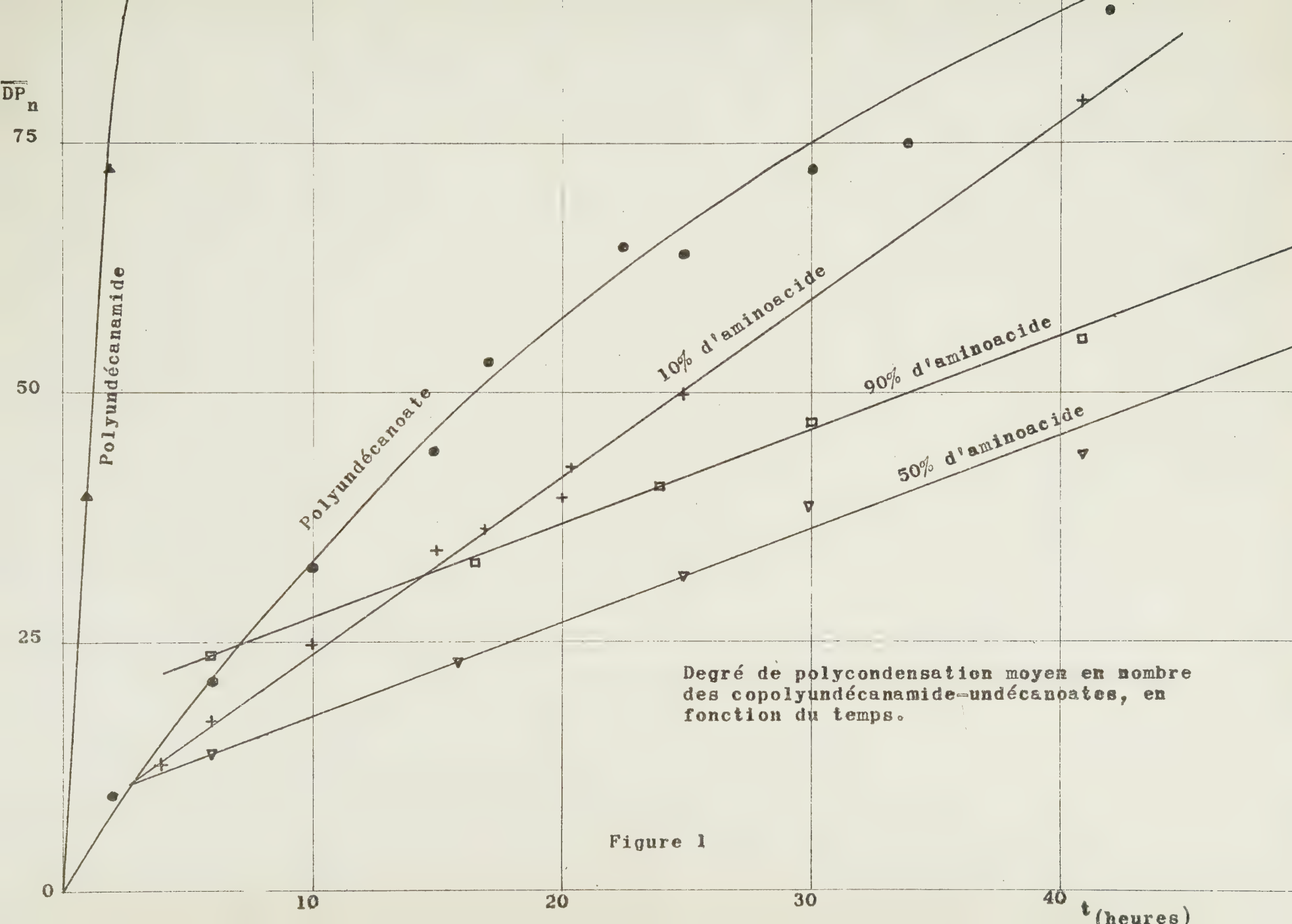
La copolycondensation des acides amino-11 undécanoïque et hydroxy-9 nonanoïque conduit aux mêmes phénomènes. Les $\overline{DP}_n$ des copolymères contenant 50% d'aminoacide sont inférieurs à ceux des homopolymères et la courbe $\overline{DP}_n = f(t)$ est également une droite Tableau VIII (fig. 4).

Tableau VIII

Polyundécanamide-nonanoates

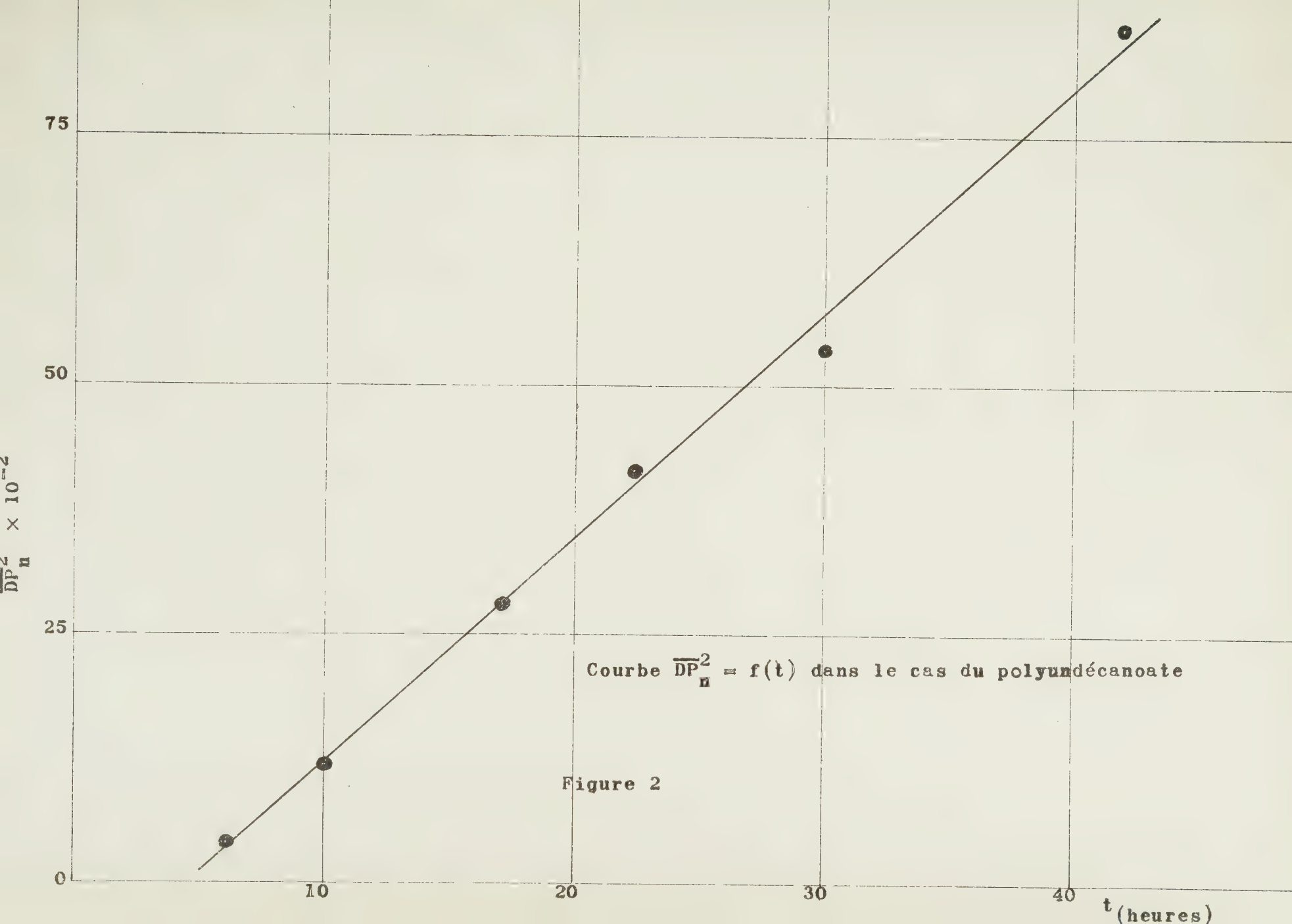
Copolymère contenant 50% d'aminoacide

t heures	6	15	25	41
$\overline{M}_n$	2.960	5.000	6.100	8.050
$\overline{DP}_n$	18	30	37	49



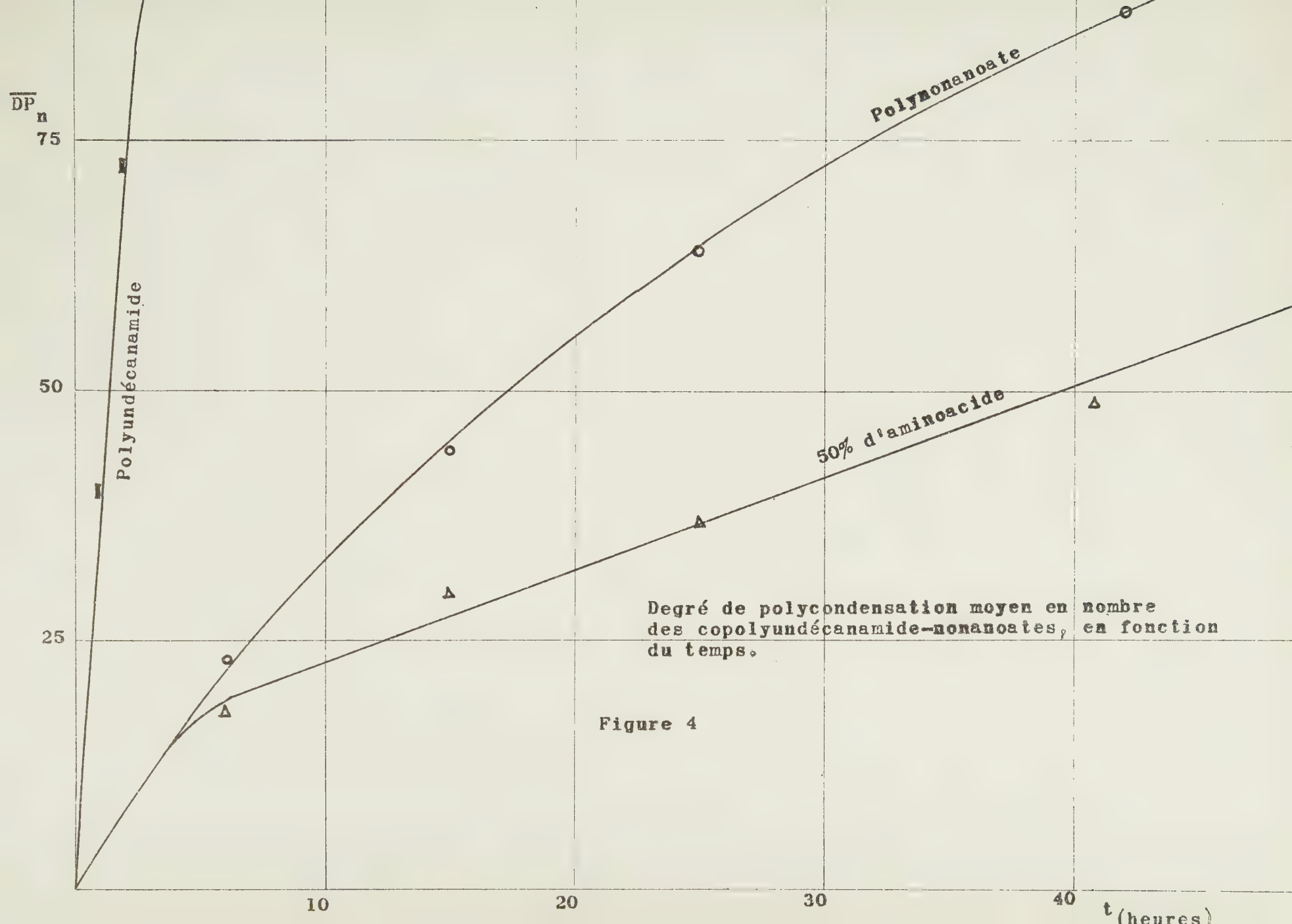
Degré de polycondensation moyen en nombre des copolyundécanamide-undécanoates, en fonction du temps.

Figure 1



Courbe $\overline{DP}_n^2 = f(t)$ dans le cas du polyundécanoate

Figure 2



Degré de polycondensation moyen en nombre des copolyundécanamide-nonanoates, en fonction du temps.

Figure 4

Interprétation théorique des résultats expérimentaux.

DESPAS, KHALADJI et VERGOZ (18) ont vérifié qu'à l'état solide l'acide amino-11 undécanoïque a une structure ionique $NH_3^+(CH_2)_{10}COO^-$. L'acide hydroxy-11 undécanoïque est sous la forme moléculaire $HO(CH_2)_{10}COOH$.

L'évolution du degré de polycondensation moyen en nombre $\overline{DP}_n$, en fonction du temps, pour chaque monomère et pour des mélanges de monomères en proportions différentes (fig.1) montre que les courbes deviennent des droites pour les copolymères. Il en résulte que la réaction de copolycondensation est une réaction du 2ème ordre par rapport au temps.

Il convient de remarquer que, pour un temps donné de réaction, le $\overline{DP}_n$ d'un copolycondensat est inférieur à ceux des deux homopolymères et que les copolymères riches en aminoacide ont des $\overline{DP}_n$ inférieurs à ceux des copolymères riches en acide alcool, alors que la vitesse de polycondensation de l'aminoacide est beaucoup plus grande que celle de l'acide alcool. L'évolution du nombre d'extrémités ioniques basiques COO^- au cours de la réaction, déterminée par dosage conductimétrique nous a permis de préciser le mécanisme réactionnel (fig. 5). La réaction comporte deux stades. Durant le premier les extrémités ioniques basiques COO^- disparaissent très rapidement quel que soit le pourcentage d'aminoacide. Après une période intermédiaire également courte, le nombre d'extrémités ioniques basiques reste constant. La cinétique

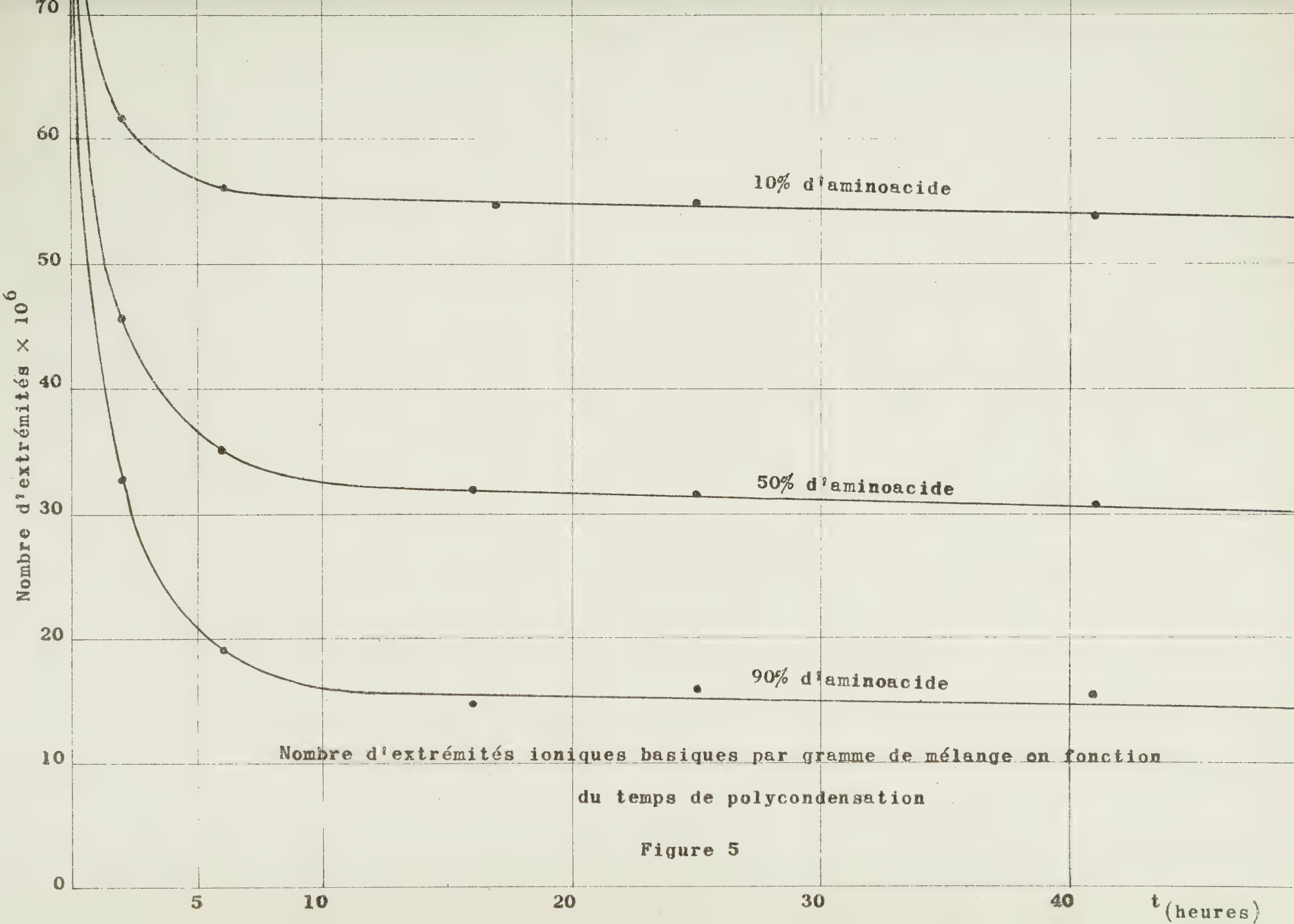
est alors déterminée par la vitesse de réaction des groupements hydroxyle OH sur les groupements acides COOH, c'est à dire par une polyestérification.

Le fait que le nombre d'extrémités ioniques basiques COO^- reste pratiquement constant implique la constance du nombre d'extrémités ioniques acides NH_3^+. Celles-ci jouent un rôle catalytique qui abaisse de trois à deux l'ordre de la réaction, comme l'a montré FLORY (19).

D'autre part, le nombre d'extrémités ioniques acides NH_3^+ est inversement proportionnel à la quantité d'aminoacide initiale (fig. 5 et tableau IX). Il en résulte que la quantité de catalyseur NH_3^+ est directement proportionnelle à la quantité d'hydroxy-acide. De ce fait la pente des droites $\overline{DP}_n = f(t)$ est plus grande dans le cas de mélanges riches en hydroxyacide, cette pente étant proportionnelle à la concentration du catalyseur.

Un tel phénomène catalytique a été également observé par CHAUVEL dans l'étude cinétique de la copolycondensation d'un aminoacide et de ses dérivés N-alcoylés (7).

La structure ionique de l'aminoacide est aussi responsable de la disposition relative des courbes $\overline{DP}_n = f(t)$. En effet, une telle disposition qui s'oppose aux résultats obtenus pour les copolycondensats entre un aminoacide et ses dérivés N-alcoylés (7) pour lesquels les courbes sont com-



Nombre d'extrémités ioniques basiques par gramme de mélange en fonction du temps de polycondensation

Figure 5

Tableau IX

Nombre d'extrémités dans les polyundécanamide-undécanoates en fonction du temps par g de mélange.

t heures	% aminoacide	Extrémités basiques $\times 10^6$	Extrémités acides $\times 10^6$	Extrémités hydroxyle $\times 10^6$
2	10	61,6		
	50	45,6		
	90	32,3		
6	10	56	236	180
	50	35	380	345
	90	19	230	211
16	10	55	151	96
	50	32	243	211
	90	14	162	148
25	10	55	109	54
	50	31,4	234	203
	90	16	143	127
41	10	54	69	15
	50	30,6	125	94
	90	15,5	98,5	83

-prises entre celles des homopolymères n'est explicable théoriquement qu'en supposant une réaction séparée, c'est à dire en supposant que les deux monomères se polycondensent séparément.

Soit un aminoacide et un acide alcool :

$$H_3^+N(CH_2)_{10}COO^-$$

$$HO(CH_2)_{10}COOH$$

et N_1 et N_2 les nombres de groupements NH_3^+ et OH par unité de volume à l'instant t. En supposant que ceux-ci réagissent uniquement sur les fonctions carboxyle du monomère qui leur est propre, et en prenant la polyamidification comme une réaction du 2ème ordre et la polyestérification comme une réaction du 3ème ordre, les vitesses de disparition des extrémités de chaque type sont données par les expressions suivantes :

$$-\frac{dN_1}{dt} = K_1N_1^2 \qquad \overline{DP}_1 = K_1N_{1,o}t + 1$$

$$-\frac{dN_2}{dt} = K_2N_2^3 \qquad \overline{DP}_2^2 = 2K_2N_{2,o}^2t + 1$$

$N_{1,o}$ et $N_{2,o}$ nombre de molécules initiales

Dans le cas d'un mélange nous obtenons :

$$N_o = \alpha N_{1,o} + (1-\alpha)N_{2,o}$$

N_o nombre total de molécules initiales

α pourcentage d'aminoacide

$$\overline{DP}'_1 = \frac{\alpha N_{1,o}}{N'_1} = 1 + \alpha K_1 N_{1,o} t$$

$$\overline{DP}'^2_2 = \frac{(1-\alpha)^2 N^2_{2,o}}{N'^2_2} = 1 + 2K_2 (1-\alpha)^2 N^2_{2,o}\ t$$

ou $\overline{DP}'_1$ et $\overline{DP}'_2$ sont les degrés de polycondensation moyens en nombre des deux monomères au bout du temps t.

Mais le degré de polycondensation moyen en nombre du mélange est donné par

$$\overline{DP} = \frac{\alpha N_{1,o} + (1-\alpha) N_{2,o}}{N'_1 + N'_2} = \frac{N_o}{N'_1 + N'_2}$$

$$\frac{1}{\overline{DP}} = \frac{N'_1}{N_o} + \frac{N'_2}{N_o}$$

Or $N'_1 = \dfrac{1}{\dfrac{1}{\alpha N_{1,o}} + K_1 t}$ $\qquad N'_2 = \dfrac{1}{\left[\dfrac{1}{(1-\alpha)^2 N^2_{2,o}} + 2K_2 t\right]^{\frac{1}{2}}}$

d'où il vient :

$$\frac{1}{\overline{DP}} = \frac{1}{\dfrac{N_o}{\alpha N_{1,o}} + N_o K_1 t} + \frac{1}{\left[\dfrac{N_o}{(1-\alpha)^2 N^2_{2,o}} + 2K_2 N^2_o t\right]^{\frac{1}{2}}}$$

Si nous supposons que $N_o \# N_{1,o} \# N_{2,o}$, ce qui est vérifié si les densités des deux monomères à l'état fondu sont assez voisines il vient :

$$\frac{1}{\overline{DP}} = \frac{1}{\frac{1-\alpha}{\alpha} + \overline{DP}_1} + \frac{1}{\left[\frac{\alpha(2-\alpha)}{(1-\alpha)^2} + \overline{DP}_2^2\right]^{\frac{1}{2}}}$$

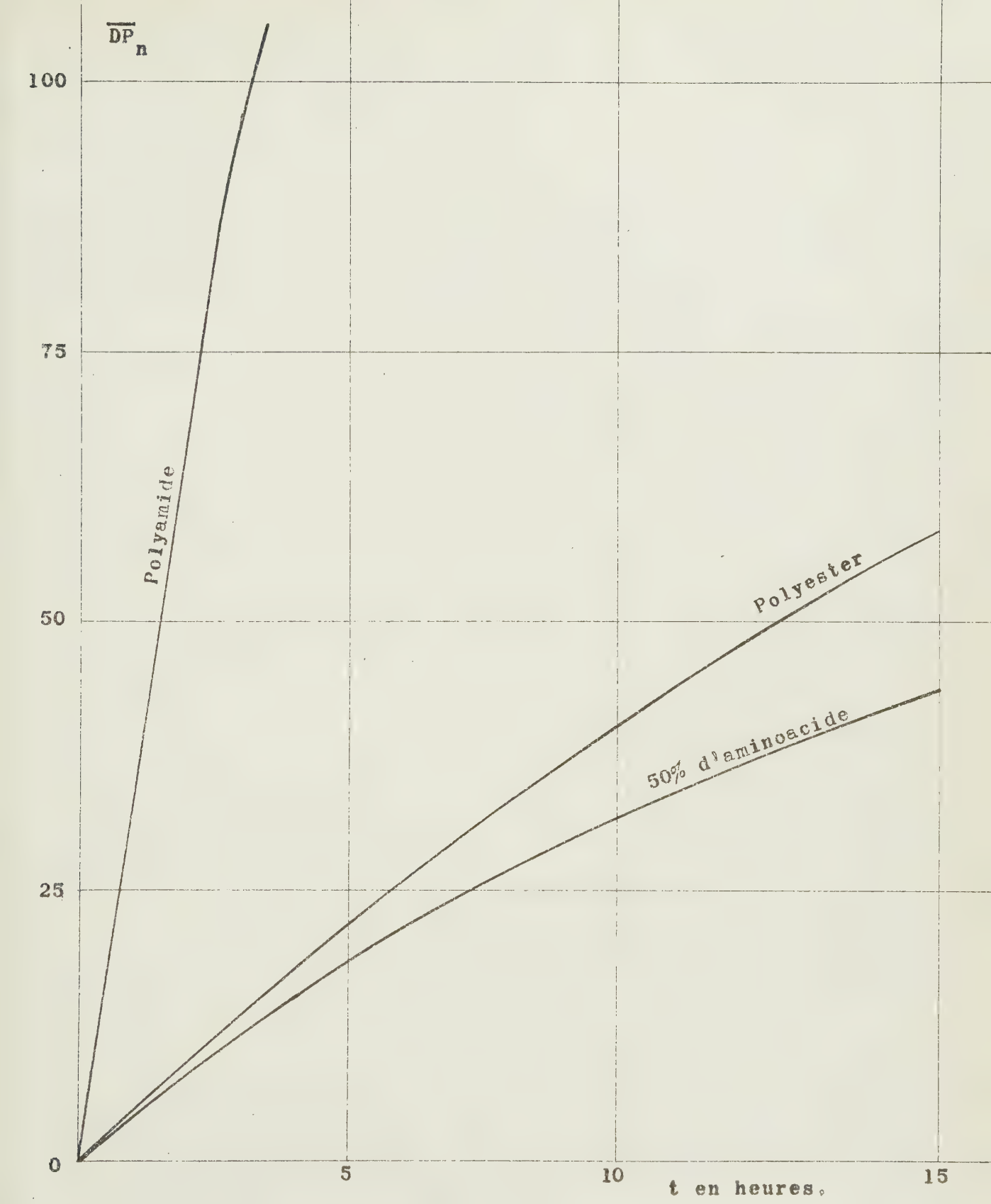
Cette expression permet de tracer les courbes $\overline{DP} = f(t)$ théoriques pour les différentes proportions. Elles se placent effectivement en dessous de celles des homopolymères et forment un faisceau très reserré (fig. 6). Le mode de calcul précédent ne permet pas de tenir compte de la force du catalyseur, qui a pour effet d'augmenter la pente des courbes, et de ramener l'ordre de la réaction de 3 à 2.

Cependant si pratiquement la réaction semble se présenter comme une polycondensation séparée les propriétés physiques des produits obtenus montrent qu'il y a bien formation de copolymères. Ce fait pourrait s'expliquer par l'existence de réarrangements entre polyesters et polyamides que nous avons mis en évidence.

Etude des réarrangements entre polyesters et polyamides.

Introduction.

Les réarrangements entre polyamides ont été mis en évidence (20, 21, 22, 23), en chauffant au-dessus du point de fusion un mélange de deux ou trois oligomères de types



Courbes théoriques $\overline{DP} = f(t)$

Figure 6

différents. Le polycondensat obtenu a les mêmes propriétés que celui qui a été préparé par fusion des trois monomères.

En ce qui concerne les polyesters la réaction d'alcoolyse a été étudiée par de nombreux auteurs (24, 25, 26, 27, 28). La facilité avec laquelle elle se produit a conduit FLORY à admettre une réaction des groupes hydroxyle terminaux sur les groupes ester. Les résultats expérimentaux confirment cette réaction d'une façon satisfaisante : il est en effet bien connu qu'en chauffant un mélange de deux polyesters différents, on obtient un copolymère statistique identique a celui préparé par fusion des monomères.

Il est évident qu'il peut également se produire une acidolyse par action des groupements acides COOH sur les groupements ester , mais la vitesse de cette réaction est beaucoup plus lente que celle des groupements alcool (29).

En outre la réaction de réarrangement entre groupes ester -ester semble se produire a une vitesse extrêmement lente, si elle existe vraiment.

Par ailleurs la réaction d'aminolyse des polyesters a été étudiée par KORSHAK, FRUNZE et PETROVA (30), par action de l'hexaméthylène diamine sur du polyéthylène sebacate. La réaction est la suivante :

$$-O(CH_2)_2O-\overset{\displaystyle H-NH(CH_2)_6NH_2}{\overset{|}{\underset{|}{CO}}}(CH_2)_8CO- \longrightarrow -O(CH_2)_2OH + H_2N(CH_2)_6NHCO(CH_2)_8CO-$$

En présence d'une mole de diamine par motif fondamental du polyester on obtient le polyamide. La réaction évolue par formation intermédiaire de polyesteramide.

Résultats expérimentaux.

Nous avons essayé d'étudier les réarrangements entre polyester et polyamide par fusion des deux homopolymères. Malheureusement les deux produits ne sont pas miscibles à l'état fondu, même pour des $\overline{DP}_n$ faibles (6 à 8) et des temps de chauffage élevés. Ils donnent des émulsions qui permettent d'observer au microscope à platine chauffante, trois zones de fusion différentes (par exemple 86° - 110° à 130° - 181° à 186°). La première et la dernière correspondent aux homopolymères. La troisième permet de supposer la formation d'un copolymère.

Par contre l'action de l'un des monomères sur l'autre homopolymère permet dans les deux cas d'obtenir des produits homogènes dont on peut suivre l'évolution de la zone de fusion en fonction du temps de chauffage.

a/ - Action d'un aminoacide sur un polyester.

Après polycondensation sous azote à 212° de 1 g d'acide hydroxy-11 undécanoïque pendant 24 h, 1 g d'acide amino-11 undécanoïque est ajouté. Il se produit une émulsion qui donne sous agitation une solution homogène au bout de 10 mn. A partir de ce moment des prises d'essais sont effectuées pour mesurer les points de fusion.

Les résultats sont donnés dans le tableau X et sur la figure 7.

Tableau X.

Durée chauffage	Zone de fusion
15 mn	130 - 164
30 mn	130 - 159
2 h	135 - 152
4 h	125 - 153
24 h	127 - 145
50 h	127 - 142
72 h	128 - 141

La zone de fusion du copolymère contenant 50% d'aminoacide est : 127 - 132. Par conséquent, par action d'un aminoacide sur un polyester il se produit effectivement une aminolyse qui tend a donner un copolymère dont le point de fusion tend, au fur et à mesure de la réaction, vers celui du copolymère statistique préparé par fusion des deux monomères.

b/ - Action d'un acide alcool sur un polyamide.

C'est le cas qui est le plus proche de celui qui se produit au début de la copolycondensation. En effet, la vitesse de polycondensation de l'aminoacide étant beaucoup plus grande que celle de l'acide alcool, il se forme au début

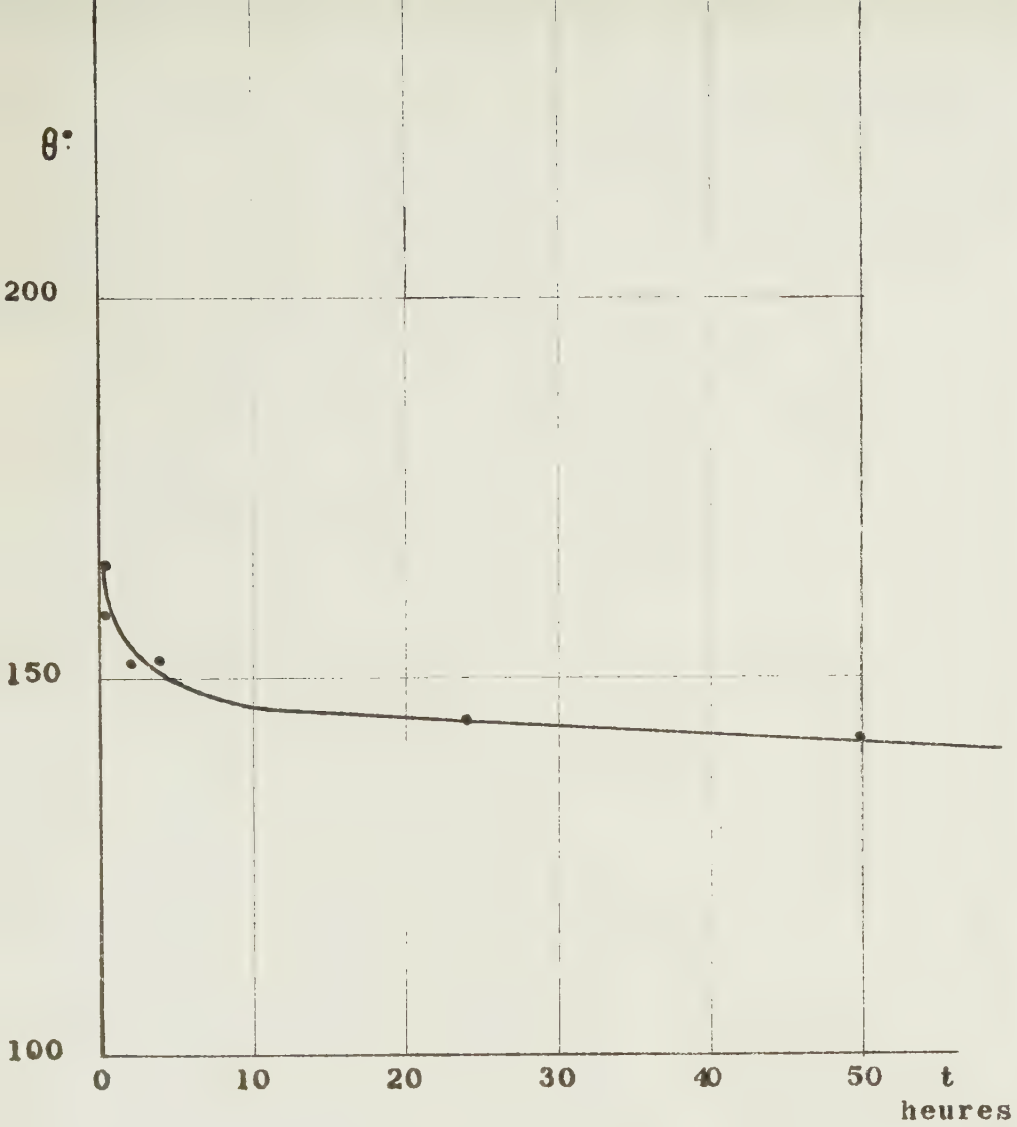
de la réaction principalement, des séquences polyamide , comme le montre la courbe de disparition des extrémités ioniques basiques (fig. 5).

Après polycondensation sous azote à 212° de 1 g d'acide amino-11 undécanoïque pendant 1 h 30 (pour obtenir un polyamide de même $\overline{DP}_n$ que le polyester précédent), 1 g d'acide hydroxy-11 undécanoïque est ajouté. Il se produit une émulsion qui donne sous agitation une solution homogène au bout de 15 minutes. Les prises d'essais sont effectuées comme précédemment. Les résultats sont rassemblés dans le tableau XI et sur la figure 7.

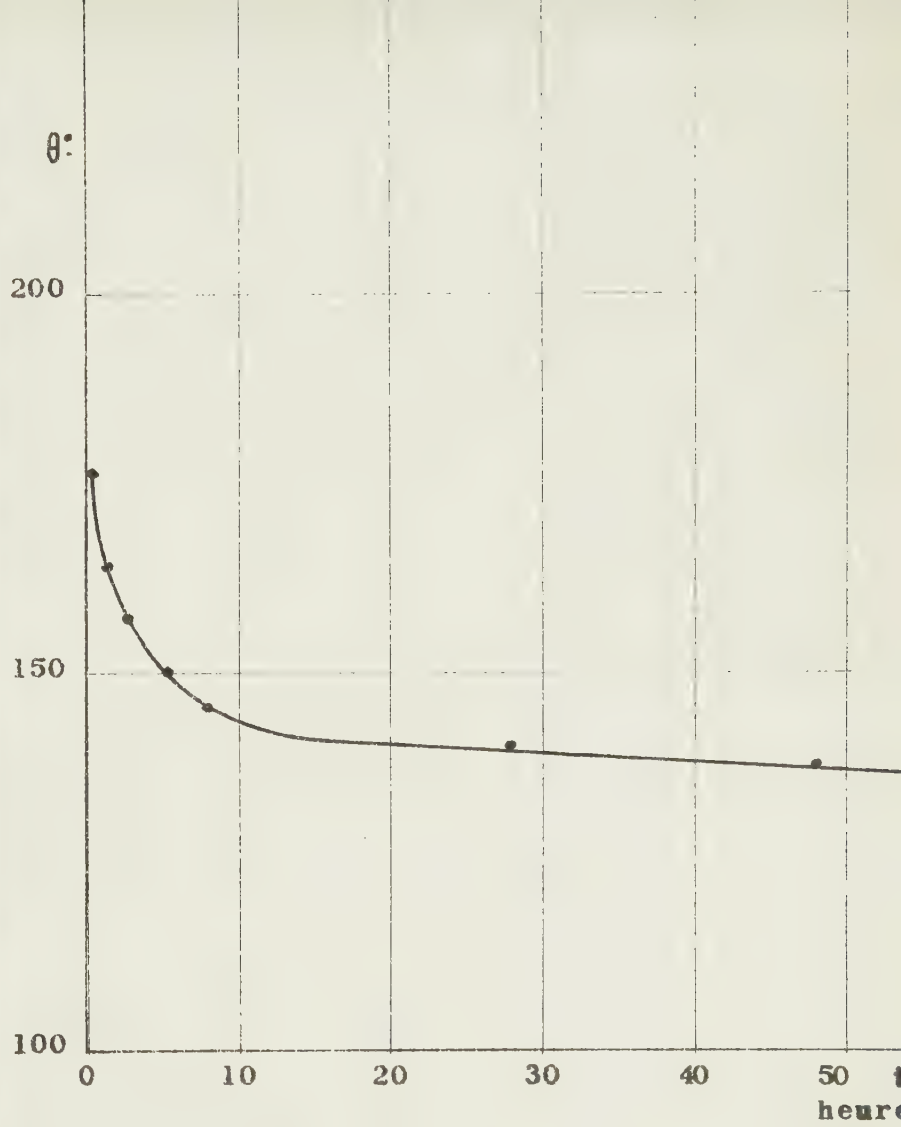
Tableau XI

Durée chauffage	Zone de fusion
15 mn	160 - 177
1 h 30	150 - 164
3 h	140 - 158
5 h 30	125 - 150
8 h	115 - 146
28 h	125 - 140
48 h	125 - 138

Cette évolution du point de fusion est due à une aminolyse des groupements ester formés par les extrémités NH_2 des chaines polyamide . Il peut également se produire



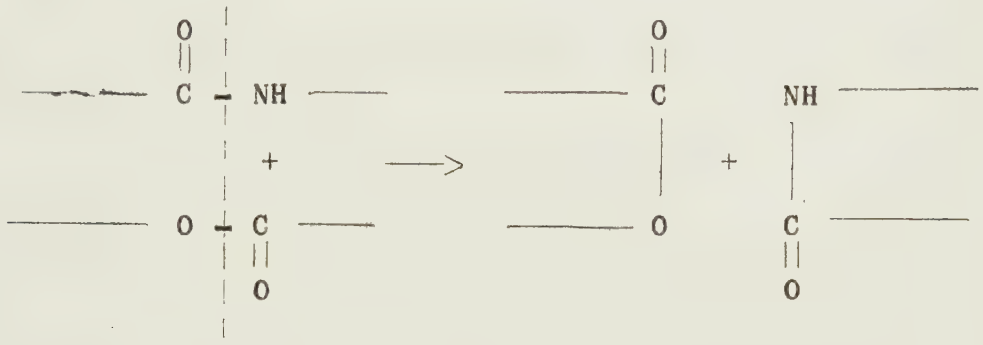
Réarrangements entre un aminoacide et un polyester - Points de fusion en fonction du temps.



Réarrangements entre un acide alcool et un polyamide - Points de fusion en fonction du temps.

Figure 7

comme dans le cas des homopolyamides (29), une réaction d'échange interchaine selon le schéma réactionnel suivant :



L'étude aux rayons X a d'ailleurs confirmé ces résultats. En effet après 1 h30 de réaction, nous pouvons observer la superposition des raies de diffraction des réseaux polyester et polyamide sur les clichés obtenus. Ceci laisse présumer de la formation de séquences polyester. Après 72 h de réaction, seul le réseau polyamide subsiste, par suite de la disparition des séquences polyester et de la formation d'un copolymère statistique.

Mécanisme réactionnel de la copolycondensation.

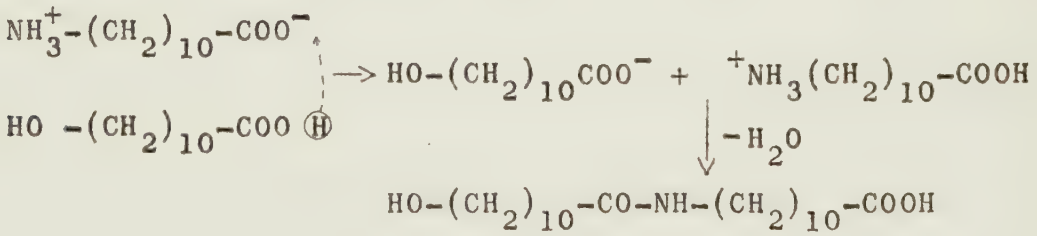
De tout ce qui précède il ressort que la réaction de copolycondensation se comporte comme une polycondensation séparée par le fait que les extrémités ioniques réagissent de préférence entre elles.

La réaction des groupements ioniques basiques COO^- sur les groupements ioniques acides NH_3^+ ayant une vitesse 9 fois supérieure à celle des groupements hydroxyle OH sur les groupements carboxyle COOH, la cinétique est déterminée au début par la vitesse de disparition de ces groupements ioniques

basiques COO^-. Après 6 h de polycondensation elle est régie par la vitesse de réaction des groupements hydroxyle, le nombre de groupements ioniques basiques gardant alors une valeur pratiquement constante.

Il se forme néanmoins un copolycondensat, comme le montrent les propriétés physiques des copolymères obtenus. Il est possible de rendre compte de cette formation de plusieurs manières :

- par aminolyse des groupements ester formés
- par échange interchaines entre groupements polyester et groupements polyamide .
- par échange de proton entre monomères, au début de la poly--condensation selon le schéma :



Les extrémités ioniques disparaissent rapidement. Cette suite de réactions donne finalement un nouvel acide alcool, ce qui ne change pas la cinétique de polycondensation des extrémités non ioniques.

Bibliographie

1/ - R. AELION — Ann. Chim. 3, 5, (1948).

2/ - R. VERGOZ — Ann. Chim. 8, 101, (1953).

3/ - W.O. BAKER, C.S. FULLER et HEISS — J. Am. Chem. Soc. 63, 2142 (1941).

4/ - R. INOUE — Rep. Osaka Industr. Research Inst. 301, I (1953).

5/ - L.C. CASE — J. Polym. Sci. XXVI 333-350 (1957) XXIX 455-495 (1958).

6/ - M. LAVALOU — Ann. Chim. 6, 835 (1961)

7/ - B. CHAUVEL — Ann. Chim. 6, 893 (1961).

8/ - J.E. WALTZ et G.B. TAYLOR — Anal. Chem. 7, 448 (1957).

9/ - G. CHAMPETIER et R. VERGOZ — Rec. Trav. Chim. Pays-Bas. 69, 85 (1950).

10/ - W. GRIEHL et S. NEUE — Foserforsch U. Textiletech 5, 423 (1954).

11/ - S.P. MATVEEVA et V.A. MYAGKOV — Khim. Volokna n°5, 18-21 (1959).

12/ - I.M. WARD — Trans Faraday Soc. 53, 1406 (1957).

13/ - G.N. CHELNOKOVA, S.R. RAFIKOV et V.V. KORSHAK — Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R. Otdel Khim. Nauk 205-11 (1949).

14/ - H. STAUDINGER et O. NUSS — J. Prakt. Chem. 157, 284 (1941).

15/ - W. KERN, R. MUNK et K.H. SCHMIDT — Makromol. Chem. 17, 219 (1956).

16/ - A. CONIX — Makromol. Chem. 26, 226 (1958).

17/ - P.J. FLORY — Principles of Polymer Chemistry - 1° Ed. Cornell University Press N.Y. (1953).

18/ - J. DESPAS, J. KHALADJI, R. VERGOZ — Bull. Soc. Chim. France 1105 (1953).

19/ - P.J. FLORY — J. Am. Chem. Soc. 61, 3.334 (1939). J. Am. Chem. Soc. 62, 2.261 (1940).

20/ - V.V. KORSHAK et T.M. FRUNZE — Doklady Akad. Nauk S.S.S.R. 97, 675 (1954).

21/ - V.V. KORSHAK et T.M. FRUNZE — Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R. Otdel Khim. Nauk, 563 (1955).

22/ - C.W. AYERS — J. Appl. Chim. (London) 4, 444, (1954).

23/ - L.F. BESTE et R.C. HOUTZ — J. Polym. Sci. 8, 395 (1952).

24/ - P.J. FLORY — J. Am. Chem. Soc. 62, 2.255 (1940)

25/ - P.J. FLORY — J. Am. Chem. Soc. 62, 2.261 (1940).

26/ - V.V. KORSHAK et V.V. GOLOUBIEV — Izv. Akad. Nauk S.S.S.R. Otdel Khim. Nauk, 379 (1949).

27/ - V.V. KORSHAK et S.V. VINOGRADOVA — Izv. Akad. Nauk S.S.S.R. Otdel Khim. Nauk, 756 (1951).

28/ - V.V. KORSHAK et S.V. VINOGRADOVA — Izv. Akad. Nauk S.S.S.R. Otdel Khim. Nauk, 63 (1951).

29/ - P.J. FLORY — High molecular weight organic compounds Interscience Publishers p. 246.

30/ - V.V. KORSHAK, T.M. FRUNZE et V.F. PETROVA — Izv. Akad. Nauk S.S.S.R. Otdel Khim. Nauk, 217 (1958).

C H A P I T R E III

PROPRIETES PHYSIQUES

Aspect physique.

Les copolycondensats se présentent sous la forme de résines blanc-crême plus ou moins opaques adhérant fortement aux parois du tube a réaction pour des $\overline{DP}_n$ élevés. Ceux contenant 20 à 30% d'aminoacide sont beaucoup plus translucides. Cela provient de leur plus faible cristallinité comme nous le verrons au chapitre IV.

Les produits faiblement polycondensés sont cassants, ceux possèdant des degrés de polycondensation élevés sont souples et résistants.

Fusion.

Les mesures des points de fusion ont été faites au microscope polarisant à platine chauffante. La fusion est en général peu franche et il existe un écart de plusieurs degrés entre le début de la fusion et la disparition de toutes les parties cristallines. Nous avons pris comme point de fusion le moment où toutes les parties cristallines ont disparu.

Les résultats concernant les polyundécanamide -undécanoates en fonction du pourcentage d'aminoacide sont donnés dans le tableau I et représentés par la figure 8, ceux

Tableau I

Température de fusion de polyundécanamide -undecanoates.

% d'aminoacide	Hyd.-11	10	20	30	40	50	60	70	80	90	Amino-11 *
Température de fusion	85	86	96	105	115	132	144	153	161	170	178

Tableau II

Température de fusion des polyundécanamide-nonanoates

% d'aminoacide	Hyd.-9	10	20	30	40	50	60	70	80	90	Amino-11
Température de fusion	77	74	80	91	104	125	144	155	168	178	178

* Nota - Nous ne retrouvons pas la valeur (186) donnée par la littérature. Cela est dû au fait que nous utilisons des produits polycondensés 25 heures. Au bout de 6 h de polycondensation nous trouvons encore 178° mais pour des produits polycondensés 3 h nous obtenons 186° KORSHAK (4) donne 180° sans précision sur le degré de polycondensation.

concernant les polyundécanamide-nonanoates dans le tableau II et par la figure 9.

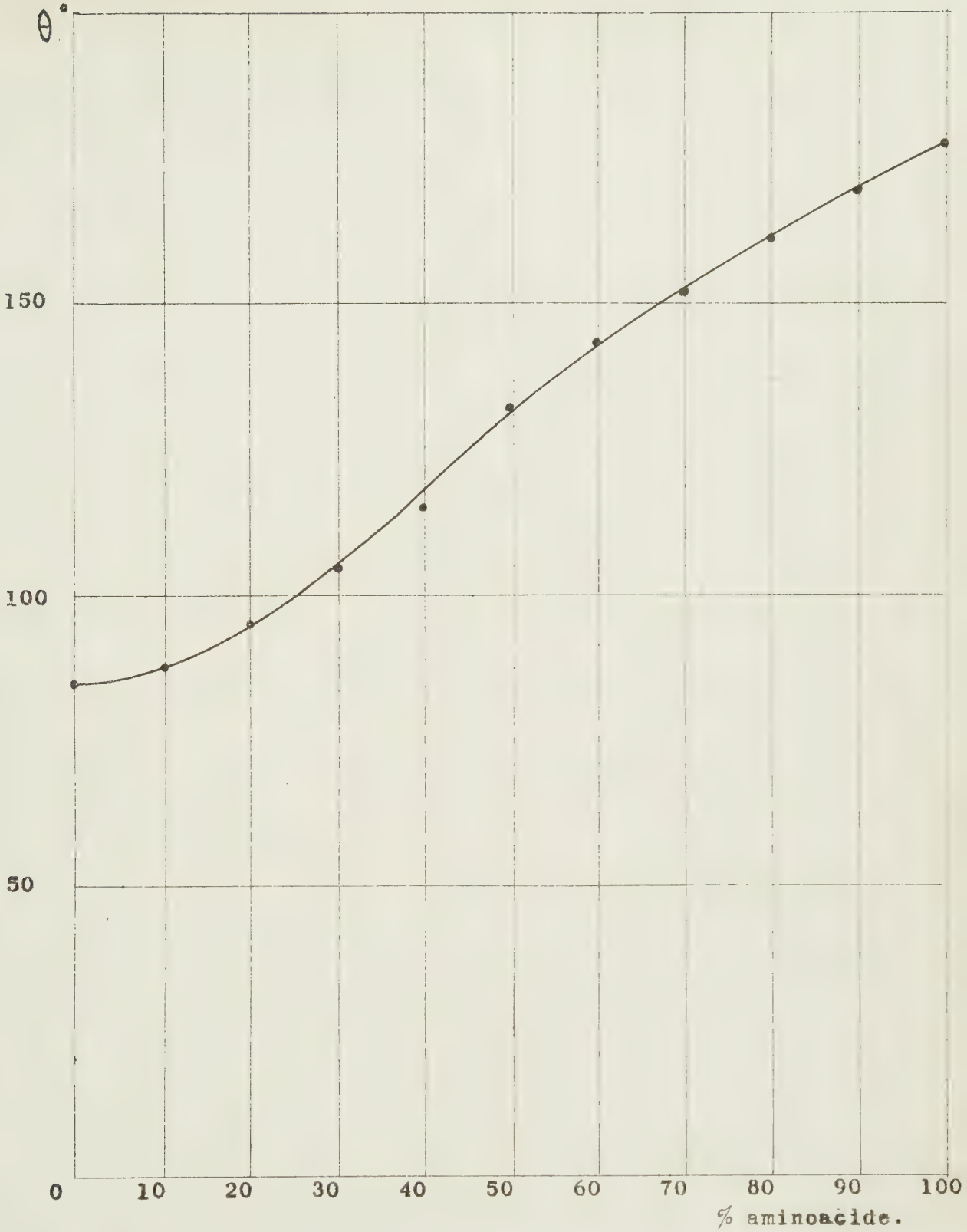
La courbe 8, relative au polyundécanoate-undécanamide, ne présente pas de minimum et ceci met en évidence l'existence d'un remplacement isomorphique des groupements ester par les groupements amide . Nous confirmerons ces résultats par l'étude de ces composés par diffraction de rayons X.

De telles substitutions ont déjà été notées dans les copolyamides. C'est ainsi qu'EDGAR et HILL (1) les ont observées dans des copolycondensats d'acides téréphtalique et adipique avec l'hexaméthylène diamine. Par ailleurs THOMAS, TRAUTER et TYLER (2) ont étudié ces phénomènes isomorphiques et ont mis en évidence que le facteur principal est la dimension des motifs. KORSHAK et FRUNZE (3) ont montré que dans le cas de chainons de même longueur, mais différant dans l'"alignement" des groupes amide , le phénomène de remplacement isomorphique n'est plus observé.

En ce qui concerne les polyundécanamide-nonanoates la courbe présente le minimum classique des courbes de points de fusion des copolymères a motifs non isomorphes. Ce minimum est peu accentué, les motifs n'ayant pas des longueurs très différentes.

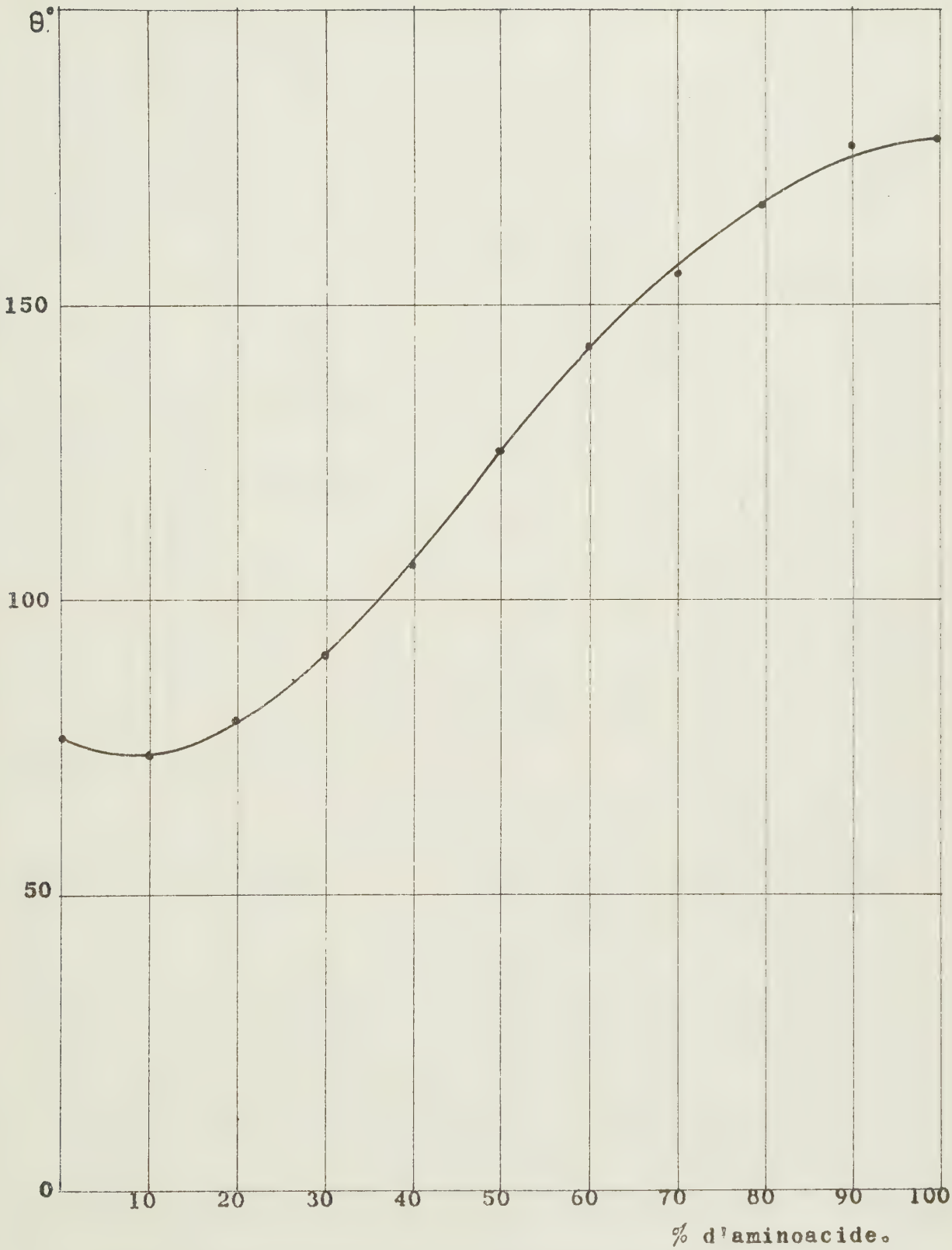
Solubilités.

Les polyamides sont en général solubles dans les solvants fortement polaires (phénols, halohydrines,



Points de fusion des copolyundécanamide-undécanoatès.

Figure 8



Point de fusion des copolyundécanamide-nonanoates.

Figure 9

acides forts) (5). Les polyesters linéaires saturés présentent une gamme de solubilité beaucoup plus grande (chloroforme, benzène, chlorobenzène, phénols, pyridine). Les polyundécanoates et les polynonanoates n'échappent pas à cette règle.

En ce qui concerne les copolymères, leur caractère de solubilité varie de façon continue du polyester pur au polyamide pur. Par exemple les copolymères contenant 50% d'aminoacide ne sont plus solubles dans le benzène, mais sont solubles à chaud dans le chloroforme et le chlorobenzène, (dans ce dernier solvant on observe une reprécipitation à froid). Si le pourcentage d'aminoacide est plus élevé, la solubilisation n'est possible que dans les solvants des polyamides, exceptée la pyridine qui dissout à chaud les copolymères jusqu'à 90% d'aminoacide.

Viscosités en solution.

La viscosité d'une solution macromoléculaire est liée à sa masse moléculaire, mais le polymère ne peut être caractérisé directement par la viscosité de sa solution.

Si l'on désigne par η la viscosité de la solution, η_o la viscosité du solvant pur et par C la concentration exprimée en grammes par 100 ml de la solution on appelle :

- viscosité spécifique η_{sp} le rapport $\dfrac{\eta - \eta_o}{\eta_o}$
- viscosité réduite (6) le rapport $\dfrac{\eta_{sp}}{C} = \dfrac{\eta - \eta_o}{\eta_o C}$
- viscosité intrinsèque $[\eta]$ la limite du rapport précédent quand C tend vers 0

$$[\eta] = \lim_{C \to 0} \left(\frac{\eta - \eta_o}{\eta_o C} \right)$$

C'est la grandeur fondamentale. Parmi les nombreuses formules proposées pour exprimer les variations de η_{red} en fonction de la concentration nous avons choisi l'expression de MARTIN (6).

$$\log \eta_{red} = \log [\eta] + k [\eta] C.$$

sa validité a été vérifiée par ailleurs (7).

1/ - Mode opératoire.

Les mesures sont effectuées avec un viscosimètre a écoulement, type BAUME, placé dans un bain thermostaté à 25° ± 0,02°. Le coefficient du viscosimètre est chosi de manière a avoir un temps d'écoulement compris entre 100 et 200 secondes pour le solvant pur. 25, 50, 75 et 100 mg de polymère sont dissous à la température ambiante dans 25 ml de m.crésol et les solutions sont conservées avant la mesure dans des récipients à bouchon rodé.

2/ - Résultats expérimentaux.

Les différentes valeurs des viscosités intrinsèques pour les homopolymères et les copolymères contenant 50% d'aminoacide sont groupées dans le tableau III.

Comme nous pouvions nous y attendre, la viscosité intrinsèque est une fonction croissante du taux d'aminoacide, les copolyesteramides ayant des viscosités intrinsèques intermédiaires entre celles des polyesters et du polyamide.

Tableau III

Produit	$\overline{M}_n$	$\overline{DP}_n$	$[\eta]$
Polyundécanoate	11.800	64	0,49
	17.650	96	0,59
Polynonanoate	10.000	64	0,55
	13.700	88	0,73
Copolyundécanamide-undécanoate contenant 50% d'aminoacide	7.100	38	0,46
	16.300	89	0,76
Copolyundécanamide-nonanoate contenant 50% d'aminoacide	6.100	37	0,64
Polyundécanamide	7.360	40	0,79
	12.200	66	1,03
	16.900	92	1,12

Bibliographie.

1/ - O.B. EDGAR et R. HILL J. Polym. Sc. 8, 1 (1952).

2/ - P.R. THOMAS, T.C. TRAUTER et G.J. TYLER
Symp. Int. Chim. Macromoléculaire
Wiesbaden (Octobre 1959).

3/ - V.V. KORSHAK et T.M. FRUNZE
High molecular weight compounds
1, 287-92 (1959).

4/ - V.V. KORSHAK, S.V. VINOGRADOVA et T.M. FRUNZE
Zhur. Obshchei Khim. 27, 1600-11 (1957)

5/ - R. AELION Ann. Chim. 3, 5 (1948).

6/ - E. OTT et H.M. SPURLIN Cellulose Tome III p.1214.
Interscience pub.N.Y. (1955).

7/ - M. LAVALOU Ann. Chim. 6, 835 (1961)

C H A P I T R E IV

STRUCTURE CRISTALLINE.

INTRODUCTION.

Les polyamides, polyesters et copolyesteramides sont susceptibles de former des zones cristallines par un lent refroidissement du produit fondu, ou par un recuit du polymère trempé. Dans le cas du polyundécanamide et des copolymères riches en aminoacide, il est difficile d'obtenir une forte cristallinité et les clichés de rayons X montrent que ces produits contiennent toujours un certain pourcentage de matière amorphe. Sur le produit non étiré le cliché est du type diagramme de poudre; avec un fil étiré on obtient un diagramme de fibre dans lequel il subsiste toujours un halo amorphe, d'intensité plus ou moins importante.

Nous avons mesuré et comparé les distances des plans réticulaires des copolyundécanamide-undécanoates et des copolyundécanamide-nonanoates en opérant sur des pastilles de polymère de 0,6 à 0,8 mm d'épaisseur obtenues par usinage.

Nous avons utilisé la radiation CuK_{α} ($\lambda = 1,537$ Å) , la radiation K_{β} étant éliminée par un filtre en nickel. Afin d'avoir des mesures plus précises nous avons employé la poudre d'aluminium comme étalon interne.

La cristallinité des produits est préalablement améliorée par un recuit de 50 heures ou par un refroidissement lent à partir de l'état fondu.

Distances des plans réticulaires dans les homopolymères.

a/ - Polyhydroxy-11 undécanoate et polyhydroxy-9 nonanoate.

Les résultats que nous avons obtenus pour les distances des plans réticulaires (Tableau I) sont très voisins de ceux obtenus par FULLER et FROSCH (1) pour le polyhydroxy-10 décanoate et par MULLER (2) pour une paraffine en C_{29}. Ceci indique que les polyesters préparés à partir d'acides alcools ont une structure paraffinique. Le paramètre c a été déterminé pour le polyhydroxy-11 undécanoate par FULLER et BAKER (3) : 15,0 Å mesuré et 14,9 Å calculé. Nous avons obtenu avec un fil étiré 14,7 Å, ce qui concorde, aux erreurs d'expériences près. Pour le polyhydroxy-9 nonanoate, nous avons obtenu 12,3 Å. La valeur théorique est 12,38 Å.

Tableau I

Produit	d Å						
Paraffine $C_{29}H_{60}$	4,13	3,73	2,99	2,49	2,36	2,22	2,07
Polyhydroxy-9 nonanoate	4,15	3,73	2,98	2,50	2,35	2,20	2,07
Polyhydroxy-10 décanoate	4,17	3,73	2,99	2,49	2,36	2,22	2,08
Polyhydroxy-11 undécanoate	4,16	3,72	2,99	2,48	2,36	2,23	2,08

b/ - Polyundécanamide.

La structure du polyundécanamide a été étudiée par AELION (4) qui a déterminé les paramètres de la maille cristalline.

Les résultats que nous avons obtenus pour les distances des plans réticulaires sont donnés dans le tableau II.

Tableau II

Polyundécanamide	d Å			
Résultats donnés dans la littérature (4)	4,48	3,80	2,40	2,2
Résultats obtenus	4,45	3,80	2,44	2,17

En ce qui concerne le paramètre c la littérature (4) donne 13,1 Å; nous avons obtenu 13,04 Å. Cette valeur est plus faible que celle calculée qui est 14,9 Å. Cette différence, provient d'une extension moins complète et moins régulière de la chaine que ne le prévoit le schéma théorique. Elle a été également observée pour le polyhydroxy-10 undécanamide (5).

Distances des plans réticulaires dans les copolycondensats.

Les résultats expérimentaux sont groupés dans les tableaux III et IV. Nous pouvons tirer des clichés de diffraction (planches I et II) les conclusions suivantes :

Distance des plans réticulaires des copolyundécanamide-undécanoates.

FF très forte ; F forte ; M moyenne ; f faible ; ff très faible.

Hyd.-11		4,16 FF nette		3,71 F nette	2,99 M nette	2,49 f nette	2,36 f nette	2,23 M nette	2,14 ff floue	2,08 f nette	2,02 M nette
10% d'aminoacide	4,49 ff nette	4,16 FF nette	3,80 ff nette	3,75 M nette	3,01 M nette	2,50 f nette	2,36 M nette	2,25 M nette	2,16 ff floue	2,08 f nette	2,03 M nette
20% d'aminoacide	4,48 M nette	4,19 FF nette	3,80 M nette	3,72 M nette	2,99 f nette	2,47 f nette	2,36 M nette	2,22 ff floue	2,15 ff floue	2,09 ff nette	2,03 M nette
30% d'aminoacide	4,42 F nette	4,14 f nette	3,80 FF nette		ff non mes.	2,43 ff nette	2,35 M nette	2,24 ff floue	2,11 ff floue	ff non mes.	2,02 M nette
40% d'aminoacide	4,49 FF nette		3,80 FF nette		ff non mes.	2,45 ff nette	2,37 M nette	2,22 ff floue	2,11 ff floue	ff non mes.	2,02 M nette
50% d'aminoacide	4,48 FF nette		3,80 FF nette		ff non mes.	2,46 ff nette	2,38 M nette	2,20 ff floue	2,10 ff floue	ff non mes.	2,02 f nette
60% d'aminoacide	4,47 FF nette		3,78 FF nette		3,02 f floue	2,45 ff nette	2,36 M nette	ff non mes.	ff non mes.	ff non mes.	2,03 f nette
70% d'aminoacide	4,46 FF nette		3,80 FF nette		3,02 M floue	2,41 f nette	2,35 M nette	2,26 ff floue	2,15 ff floue	2,08 ff nette	2,03 f nette
80% d'aminoacide	4,47 FF nette		3,80 FF nette		2,96 M floue	2,41 f nette	2,35 F nette	2,19 ff floue	ff non mes.	ff non mes.	2,02 M nette
90% d'aminoacide	4,48 FF nette		3,80 FF nette		3,04 M nette	2,42 ff nette	2,35 M nette	ff non mes.	ff non mes.	ff non mes.	2,02 f nette
Am.-11	4,45 FF nette		3,80 FF nette		3,05 M floue	2,44 ff floue	2,36 M nette	2,27 M nette	2,17 ff floue	2,09 ff floue	2,03 M nette

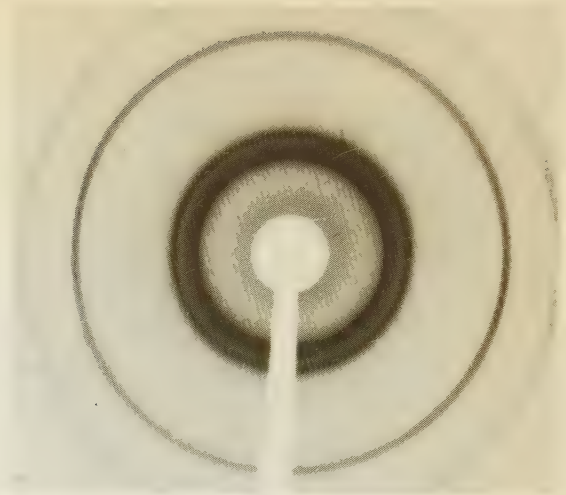
Distances des plans réticulaires des copolyundécanamide-nonanoates.

FF très forte ; F forte ; f faible ; ff très faible ; M moyenne

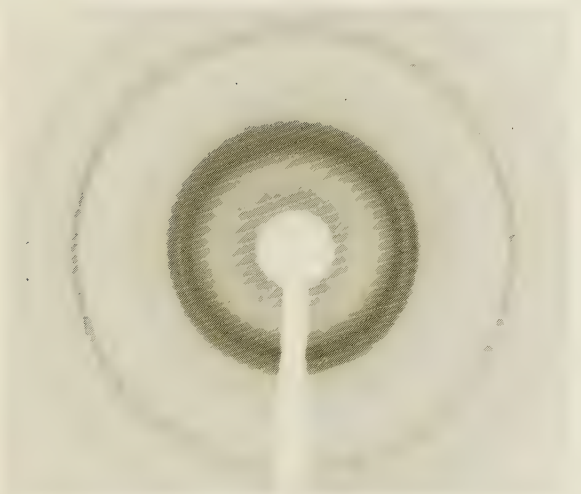
Hyd. 9		4,15 FF nette		3,73 F nette	2,98 M nette	2,50 f nette	2,35 f nette	2,20 M nette		2,07 f nette	2,01 M nette
10% d'aminoacide		4,13 FF nette		3,73 F nette	3,00 M nette	2,50 f nette	2,34 f nette	2,22 M nette		2,07 f floue	2,01 M nette
20% d'aminoacide	4,57 M nette	4,13 F nette	3,80 M nette	3,73 F nette	ff non mes.	ff non mes.	2,34 f nette	ff non mes.		ff non mes.	2,01 M nette
30% d'aminoacide	4,55 F nette	4,13 f nette	3,80 F nette	3,73 ff nette			2,34 f nette	ff non mes.		ff non mes.	2,02 M nette
40% d'aminoacide	4,48 FF nette		3,80 FF nette				2,34 M nette	ff non mes.		2,07 ff floue	2,02 M nette
50% d'aminoacide	4,45 FF nette		3,80 FF nette				2,34 M nette	ff non mes.		ff non mes.	2,02 M nette
60% d'aminoacide	4,45 FF nette		3,78 FF nette				2,34 M nette	2,24 ff floue		ff non mes.	2,02 M nette
70% d'aminoacide	4,46 FF nette		3,84 FF nette			2,39 f nette	2,34 M nette	ff non mes.		2,07 ff nette	2,02 M nette
80% d'aminoacide	4,49 FF nette		3,80 FF nette			2,41 M nette	2,34 M nette	2,24 ff floue		2,08 ff nette	2,02 M nette
90% d'aminoacide	4,48 FF nette		3,80 FF nette			2,45 f nette	2,34 M nette	2,25 ff floue		2,07 ff floue	2,02 M nette
Am_{11}	4,45 FF nette		3,80 FF nette		3,05 M floue	2,44 ff floue	2,36 M nette	2,27 M nette	2,17 ff floue	2,09 ff floue	2,03 ff nette

Tableau IV

Polyundécanoate



30 % d'aminoacide



10 % d'aminoacide

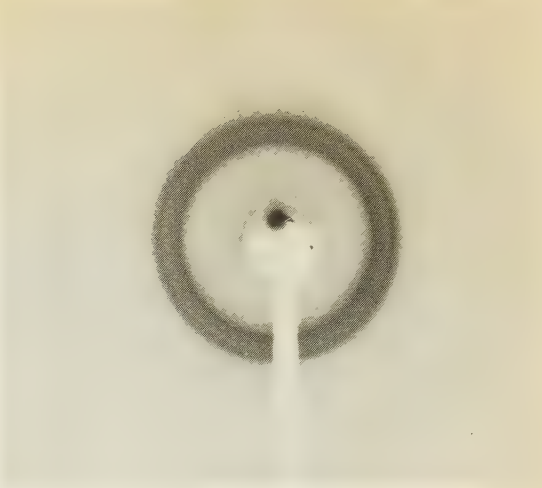
40 % d'aminoacide

20 % d'aminoacide

Polyundécanamide

Planche I

Polynonanoate

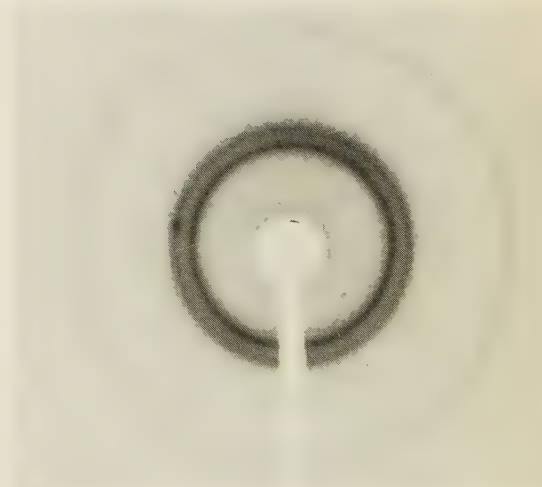


30 % d'aminoacide

10 % d'aminoacide

40 % d'aminoacide

20 % d'aminoacide



Polyundécanamide

Planche II

- L'introduction du groupement amide $-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-NH-$ dans le réseau polyester se traduit dans les deux cas par une disparition progressive de ce réseau qui est remplacé totalement par le réseau polyamide à partir de 40% d'aminoacide.

- Les deux réseaux coexistent entre 10 et 30% d'aminoacide. Les raies 4,45 Å et 3,80 Å du réseau polyamide apparaissent avec une intensité croissante au fur et à mesure de l'augmentation du pourcentage d'aminoacide tandis que l'intensité des raies 4,16 Å et 3,73 Å du réseau polyester décroit jusqu'à disparition totale.

- L'introduction du groupement amide se traduit également par un abaissement notable du taux de cristallinité, ce dernier est beaucoup plus faible pour les polyundécanamide-nonanoates que pour les polyundécanamide -undécanoates. Il a pour conséquences la disparition de certaines raies, ou la formation de raies floues et mal définies, dont le pointage avec précision est difficile, sinon impossible.

Nous avons tenté de déterminer le paramètre c dans le cas des copolycondensats contenant 50% d'aminoacide, sur des fils étirés. Ces produits donnent bien un cliché de fibre mais les taches de diffraction sont très floues et il est impossible de faire des mesures précises. En ce qui concerne le polyundécanamide-undécanoate il est seulement possible de dire que ce paramètre est voisin de 14 Å.

Interprétation.

Les résultats expérimentaux précédents montrent que la structure cristalline des copolycondensats est fonction du pourcentage d'aminoacide. Il est nécessaire néanmoins de considérer séparément les deux séries de copolymères.

a/ - Polyundécanamide-undécanoates.

Les interactions hydrogène jouent un rôle prépondérant dans l'établissement du réseau polyamide. Elles ont pour effet de rapprocher les chaines de polymère et de les fixer à une distance déterminée. Dans le réseau polyester où ces interactions n'existent pas, les distances interchaines sont en effet plus grandes. Dans les copolymères, il est évident qu'il existe des séquences plus ou moins longues formées par le composé dont le pourcentage est supérieur à l'autre, le reste des chaines ayant une constitution statistique. En fait leur structure est celle du polyamide. En effet, de 100 à 40% d'aminoacide nous n'observons qu'un seul réseau cristallin qui est celui du polyundécanamide. Le remplacement dans le réseau polyundécanamide pur de chainons polyamide $-(CH_2)_{10}CONH-$ par des chainons polyester $-(CH_2)_{10}COO-$ possèdant la même longueur se fait d'une façon isomorphique. Il supprime de place en place des interactions hydrogène, mais ne perturbe en rien le réseau existant, donc influe peu sur la cristallinité et il peut atteindre un taux élevé, puisque pour 40% d'aminoacide, la structure est toujours

celle du polyundécanamide.

Quand le pourcentage de groupements ester dépasse 60% il peut se former des séquences polyester. Ces séquences s'organisent selon le type de réseau qui leur est propre. Dans ce cas il est possible d'observer les deux types de réseaux : le réseau polyamide donné par les portions de chaines contenant des groupements ester et amide statistiquement répartis et le réseau polyester donné par les séquences polyester. Plus le pourcentage d'aminoacide décroît et plus ces séquences sont longues. Il en résulte une augmentation des parties cristallines de structure polyester et une diminution des parties cristallines de constitution statistique de structure polyamide, comme le vérifie la variation d'intensité des raies de diffraction.

b/ - Polyundécanamide-nonanoates

La différence essentielle entre les deux séries de copolycondensat est l'existence dans les copolyundécanamide-undécanoates d'un remplacement isomorphique des deux motifs monomères, qui n'est plus possible dans les copolyundécanamide-nonanoates, où les motifs possèdent des longueurs différentes. Au point de vue structural, le résultat en est une diminution notable du taux de cristallinité, qui se traduit sur les clichés des copolycondensats par des raies plus floues et plus faibles.

Ceci mis à part, nous retrouvons les mêmes phénomènes que dans le premier cas. Les deux types de réseau coexistent entre 20 et 30 pour cent d'aminoacide, par suite de la présence de séquences polyester plus ou moins longues; au-delà, seul le réseau polyamide subsiste.

Ici encore les interactions hydrogène, ayant une énergie bien supérieure à celle des liaisons Van der Waals qui existent entre les chaines polyester, ont une influence prépondérante. Elles fixent les distances interchaines à la valeur du polyundécanamide, et la présence de chainons ester statistiquement répartis ne désorganise pas complètement le réseau. Celà est vraisemblablement dû au fait que la différence de longueur des motifs n'est pas trop grande.

En conclusion, nous pouvons donc dire que le remplacement de chainons undécanamide par des chainons undécanoate se fait d'une façon isomorphique, quel que soit le taux de substitution. La grande similitude des motifs, tant au point de vue longueur qu'au point de vue stérique permet d'expliquer cette relation d'isomorphisme. Nous pouvons constater également que pour obtenir une telle relation la liaison ester est un bon remplaçant de la liaison amide.

Par contre l'introduction de motifs de longueurs différentes dans le cas des polyundécanamide -nonanoates abaisse beaucoup le taux de cristallinité, comme nous pouvions nous y attendre.

Bibliographie.

1/ - C.S. FULLER et C.J. FROSCH
J. Phys. Chem. 43, 323 (1939).

2/ - A. MULLER Proc. Roy. Soc. London 120 A, 437, (1928).

3/ - C.S. FULLER et W.O. BAKER
J. Chem. Education 20, 3 (1943).

4/ - R. AELION Annales de chimie, 3, 5 (1948).

5/ - J. DESPAS Annales de chimie 3, 496 (1958).

C H A P I T R E V

PROPRIETES MECANIQUES

INTRODUCTION.

Les propriétés mécaniques des polymères sont liées a leur structure macromoléculaire. Les interactions hydrogène en particulier jouent un rôle prépondérant dans la valeur élevée de la charge à la rupture des polyamides.

L'indice d'interaction hydrogène a été défini par G. CHAMPETIER et R. AELION. Dans le cas de polyamides à nombre pair de CH_2 entre les groupes amides, il est égal au nombre de liaisons hydrogène pour 100 atomes de la chaine. Ainsi pour le polyamide $HO\left[-CO-(CH_2)_n NH\right]_x -H$

$$I_H = \frac{200}{n + 2}$$

Les polyesteramides que nous avons préparés ayant des indices d'interactions hydrogène variant de 0 à 16,6, nous avons étudié en fonction du pourcentage d'aminoacide, c'est à dire en fonction de ces indices, la résistance à la rupture, l'élasticité par la méthode des grands cycles et la variation relative du module d'Young en fonction de la force par la méthode des petits cycles fixés, sur les fils des polycondensats.

TECHNIQUE EXPERIMENTALE.

a/ - Filage. Les fils sont obtenus par extrusion du polymère chauffé 20° au-dessus de son point de fusion sous pression d'azote, dans une filière précédemment décrite (1). Elle a un diamètre de 0,8 mm et les copolycondensats utilisés ont des $\overline{DP}_n$ compris entre 90 et 130. Le fil extrudé est refroidi à l'air. Il est étirable à froid de 300 à 600%.

b/ - Types d'essais. Nous avons utilisé une micromachine de CHEVENARD a enregistrement photographique (A.D.A.M.E.L.). Cette micromachine a été utilisée par P. CHEVENARD, G. CHAMPETIER et ses collaborateurs (2) pour étudier les propriétés mécaniques de fibres textiles, en particulier de polyamides.

Le principe de l'appareil et son emploi ont déjà été décrits en détail (1) (2). Il présente l'inconvénient d'opérer à force et allongement simultanément variables et à une vitesse d'étirage mal définie.

Trois types d'essais sont réalisables :

a/ - Allongement sous l'action d'une force continue.

b/ - Diagramme des grands cycles permettant de mettre en évidence le caractère élastique.

c/ - Diagramme des petits cycles fixés.

La figure (10) représente les clichés obtenus dans ces 3 cas.

Les résultats expérimentaux sont fonction de nombreux facteurs : L'étirage à froid, la vitesse d'extrusion

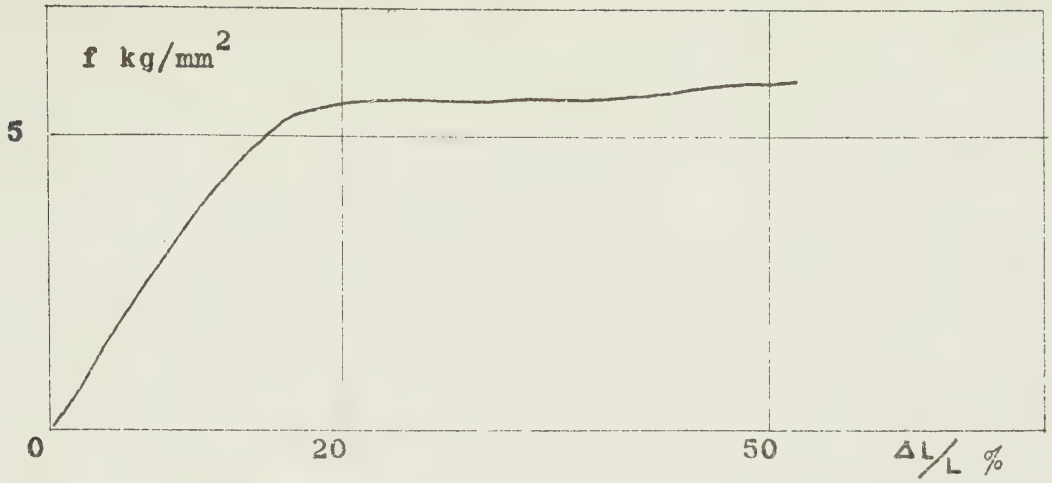


Diagramme de traction - Polyundécanoate.

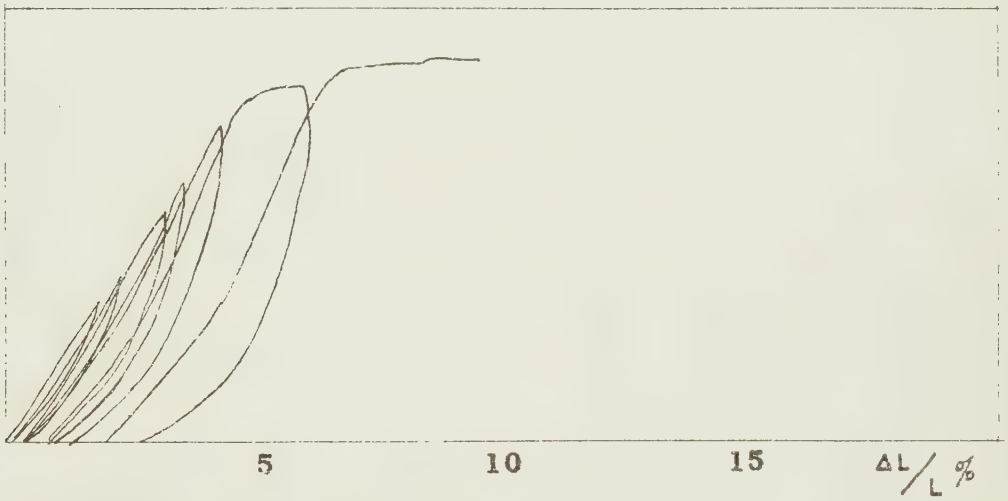


Diagramme des grands cycles -
Copolyundécanamide-undécanoate contenant 80% d'aminoacide.

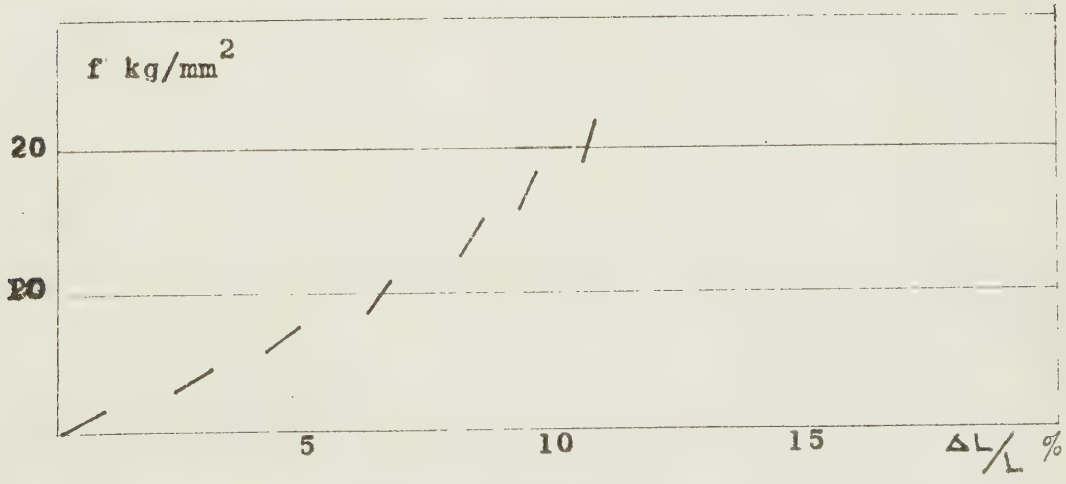


Diagramme des petits cycles fixés.
Copolyundécanamide-undécanoate contenant 80% d'aminoacide.

Figure 10

et de refroidissement, le taux de cristallisation font varier considérablement les propriétés mécaniques des Nylons. Les conditions expérimentales de déformation (charge, extension, vitesse) les conditions ambiantes de température et d'humidité et l'hétérogénéité du fil par son diamètre et son état physique jouent également un rôle qui peut ne pas être négligeable. Nous avons opéré a une vitesse d'étirement de 12,5 mm/mn et avec des diamètres de fils de l'ordre de 0,04 mm.

RESULTATS EXPERIMENTAUX.

Influence de la longueur de l'éprouvette.

Il est important de définir une longueur d'éprouvette standard, en ce qui concerne les résultats portant sur les allongements à la rupture. En effet la valeur obtenue est fonction de la longueur de l'éprouvette comme le montre le tableau ci-dessous pour le polyundécanamide.

l de l'éprouvette en mm	2	5	10	15	20
$\frac{\Delta L}{L}$ % rupture	100	80	45	27	23

Cette différence est due au fait que, dans la zône plastique, avant la rupture, il se produit une striction. Cette striction, que nous avons mise en évidence au microscope, est sensiblement constante pour un diamètre de fil donné. Elle se traduit par un grand allongement à l'endroit où

elle se produit et a une influence croissante avec la diminution de la longueur de l'éprouvette.

En ce qui concerne les charges à la rupture, les diagrammes des grands cycles, et ceux des petits cycles fixés, les résultats obtenus ne sont pas fonction de la longueur de l'éprouvette, dans la limite d'erreur des expériences.

Nous avons choisi 10 mm comme longueur standard.

A/ - COPOLYUNDECANAMIDE -UNDECANOATES.

1/ - Diagrammes de traction.

Les résistances et allongements au "Yield point" (limite d'élasticité apparente) et à la rupture sont groupés dans le tableau I. Les allongements sont exprimés en pour cent de la longueur initiale et les forces sont rapportées au diamètre initial du fil. Celui-ci est mesuré au microscope à l'aide d'un oculaire micrométrique. La précision de cette mesure est assez illusoire par suite de l'hétérogénéité des fils. Il est raisonnable de considérer que les résultats sont obtenus à 10% près.

Tableau I

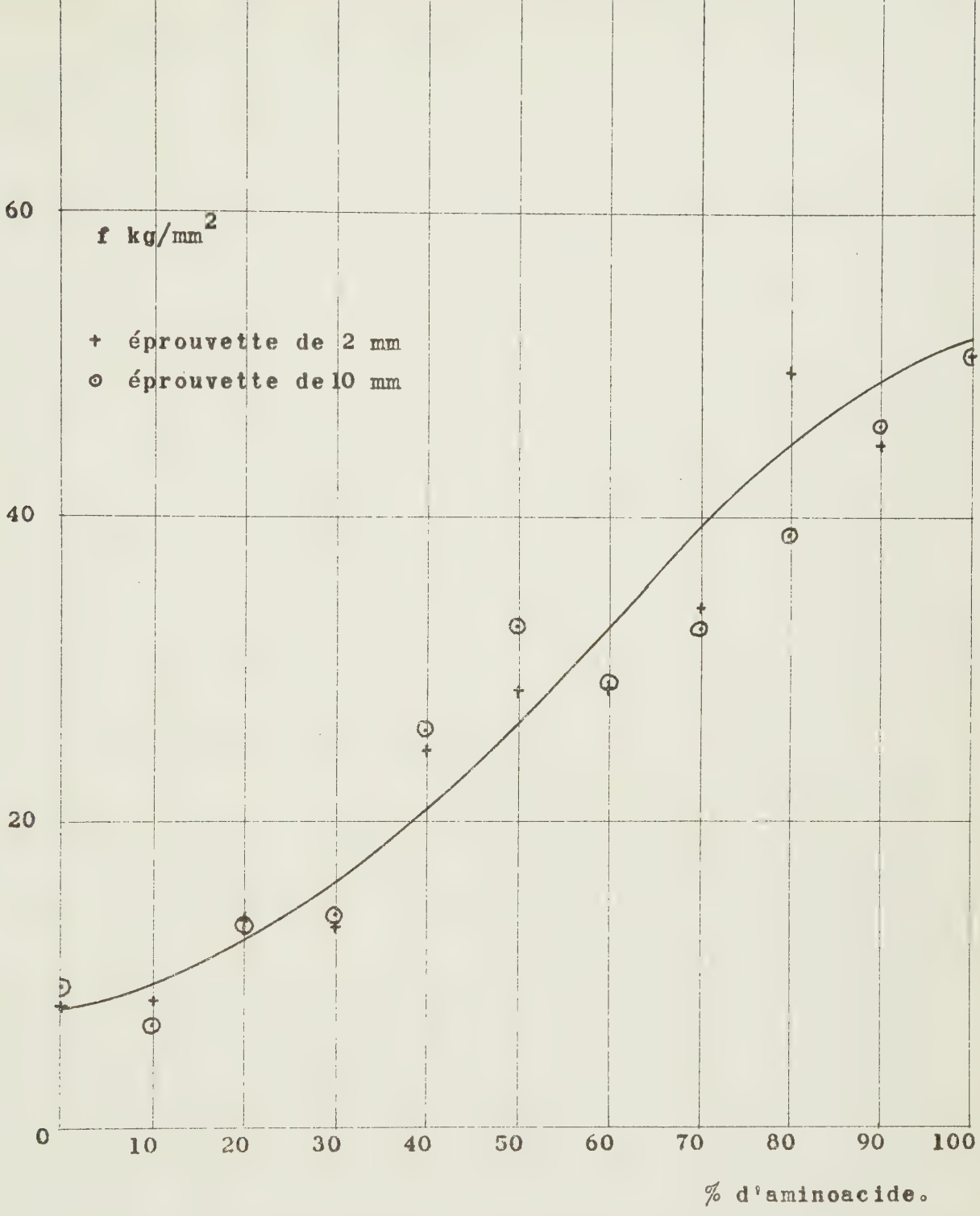
Copolyundécanamide-undecanoates

% d'aminoacide	f yield point kg/mm^2	$\frac{\Delta L}{L}$ % yield point	f rupture kg/mm^2	$\frac{\Delta L}{L}$ % rupture
Hydroxy-11	8	13	9,5	50
10	*	*	6,5	12
20	*	*	13,5	14
30	*	*	13	13
40	24	14	26	21
50	29	13	33	29
60	25	11	29	26
70	29	15	33	26
80	35	16	39	30
90	40	15	46	31
Amino-11	35	15	49	45

* Nous ne donnons pas de valeur dans ce cas, le "yield point" n'étant pas défini.

Ces résultats mettent en évidence plusieurs faits :

- la charge à la rupture est une fonction croissante de l'indice d'interaction hydrogène. Elle semble suivre une évolution analogue à celle des points de fusion, mais étant donnée l'imprécision des mesures, il est impossible d'affirmer qu'une loi relie la résistance à la rupture aux indices d'interaction hydrogène (Fig. 11).



Charge à la rupture des copolyundécanamide-undécanoates

Figure 11

- l'allongement à la rupture $\frac{\triangle L}{L}$ passe par un minimum pour des produits contenant de 10 à 30% d'aminoacide et croît ensuite régulièrement. Il semble dépendre beaucoup du taux de cristallinité et du degré de polycondensation. En effet l'étude de la structure des copolymères nous a montré que leur taux de cristallinité est beaucoup plus faible pour un pourcentage d'aminoacide compris entre 10 et 30%. L'introduction de chainons polyamide dans le réseau polyester se traduit par une désorganisation partielle de ce réseau, ce qui entraîne une diminution de la zone plastique donc une limitation des possibilités de fluage dans cette zone.

2/ - Diagrammes des grands cycles.

Ils Permettent de mesurer l'allongement $(\triangle L/L)_r$ que conserve sans tension un fil qui a été allongé de $\triangle L/L$, et de mettre en évidence le caractère élastique du fil.

Les résultats expérimentaux sont groupés dans le tableau II et sur la figure 12. L'allongement résiduel $(\triangle L/L_i)_r$ passe par un maximum pour le copolymère contenant 20% d'aminoacide. C'est le produit qui est le plus désorganisé au point de vue structural, ce qui conduit à un fluage important des molécules dans la zone élastique. A partir de 50% d'aminoacide on a une élasticité pratiquement identique à celle du polyundécanamide. Par conséquent, à partir du polyundécanoate l'élasticité passe par un minimum pour tendre ensuite rapidement vers la valeur du polyundécanamide. Les différences d'élasticités sont cependant assez faibles.

Tableau II

Copolyundécanamide-undécanoates

Hydroxy-11		10% d'aminoacide		20% d'aminoacide		30% d'aminoacide	
$\triangle L/L$	$(\triangle L/L)_r$	$\triangle L/L$	$(\triangle L/L)_r$	$\triangle L/L$	$(\triangle L/L)_r$	$\triangle L/L$	$(\triangle L/L)_r$
2,6	0,3	2,4	0,24	2,3	0,16	2	0,16
3,8	0,4	4,3	0,8	3,6	0,56	2,9	0,32
6,3	1,1	5,5	1,28	5,5	1,4	3,8	0,48
8,0	2	7,4	2,15	7,1	2,3	6,7	1,44
9,7	2,9					8,5	2,5
14	5,9					12,3	5
24,2	15,5						

Tableau II (suite)

40% d'aminoacide		50% d'aminoacide		60% d'aminoacide		70% d'aminoacide	
$\triangle$ L/L	$(\triangle L/L)_r$	$\triangle$ L/L	$(\triangle L/L)_r$	$\triangle L/L$	$(\triangle L/L)_r$	$\triangle L/L$	$(\triangle L/L)_r$
3,1	0,12	2,7	0,11	4,1	0,32	3,7	0,08
4,7	0,56	4,5	0,32	5,6	0,64	4,7	0,24
5,7	0,96	5,7	0,64	7	1	5,3	0,32
7,3	1,6	8,3	1,5	8,6	1,5	8	0,88
8,6	2,3	9,6	2,2	11,7	3	9,7	1,5
9,9	3,1	13,3	4,5			11,5	2,4

80% d'aminoacide		90% d'aminoacide		Amino-11	
$\triangle$ L/L	$(\triangle L/L)_r$	$\triangle$ L/L	$(\triangle L/L)_r$	$\triangle$ L/L	$(\triangle L/L)_r$
4,8	0,42	2,8	0,16	3	0,32
6,2	0,64	3,9	0,32	4,6	0,64
7,6	1,07	4,9	0,64	6,5	1
9,2	1,5	5,9	0,85	9,7	2,1
10,5	2,1	8,2	1,5	12,5	3,2
12,5	2,9	9	1,9	14,7	4,25
		10,6	2,4		
		13	3,4		

3/ - Diagrammes des petits cycles fixés.

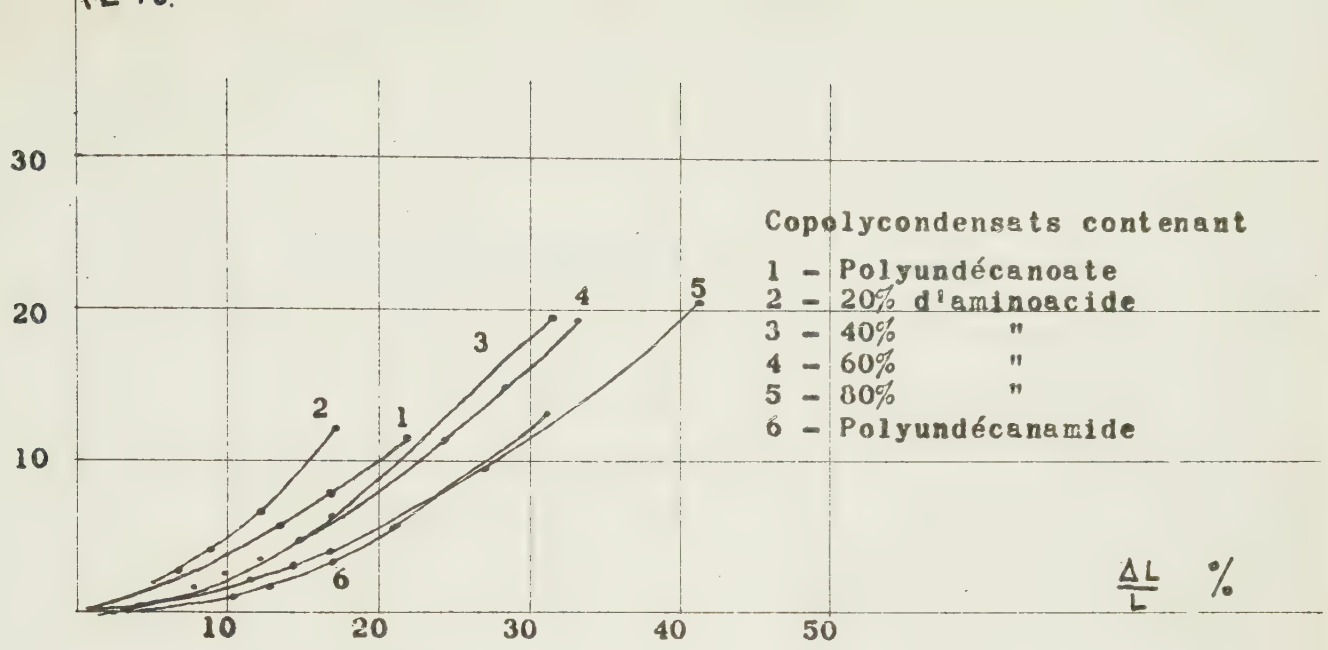
Ils permettent d'isoler le phénomène d'élasticité, en éliminant le phénomène de plasticité qui s'y superpose le plus souvent. L'accroissement relatif $\Delta f'/f'_o$ du module d'Young (f') est proportionnel à la charge (f), comme nous avons pu le vérifier dans tous les cas (fig. 13).

Les pentes des différentes droites sont groupées dans le tableau III. La précision des mesures ne permet pas de différencier des produits assez voisins. Nous pouvons cependant constater que la pente de la droite $\frac{\Delta f'}{f'_o} = \phi\ (f)$ diminue à partir du polyundécanoate pour atteindre rapidement la valeur du polyundécanamide.

Tableau III

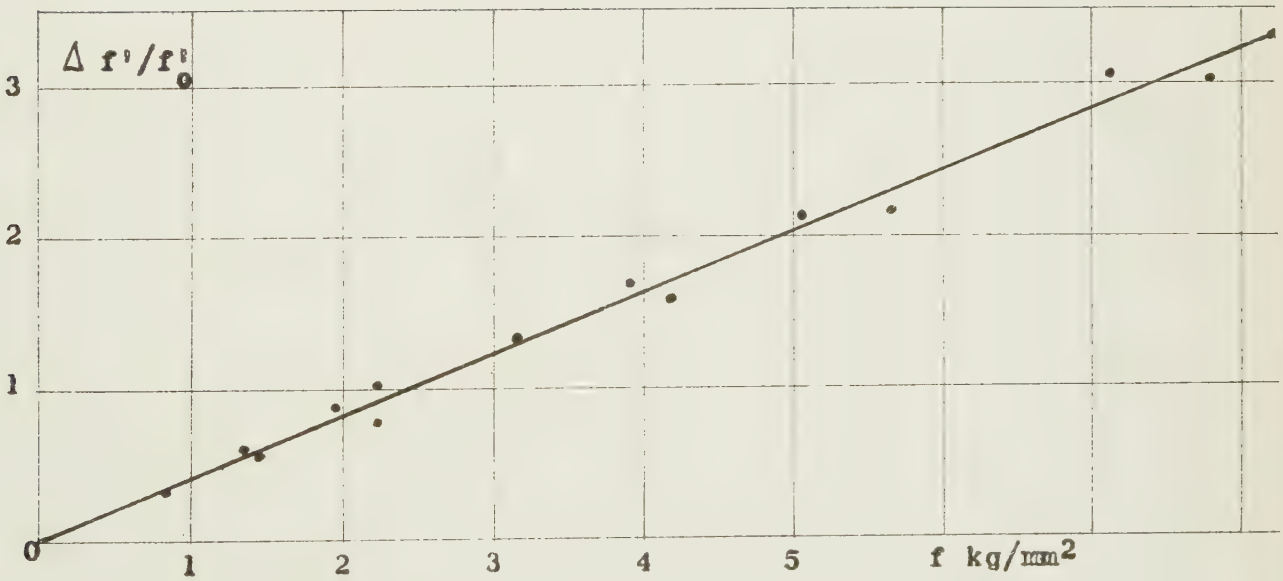
% d'aminoacide	Hydroxy-11	10%	20%	30%
Pente des droites	$3,6 \cdot 10^{-1}$	$2,9 \cdot 10^{-1}$	$1,7 \cdot 10^{-1}$	$1,1 \cdot 10^{-1}$
% d'aminoacide	40%	50%	60%	70%
Pente des droites	$1,1 \cdot 10^{-1}$	$0,90 \cdot 10^{-1}$	$1,3 \cdot 10^{-1}$	$1,1 \cdot 10^{-1}$
% d'aminoacide	80%	90%	Amino-11	
Pente des droites	$1,2 \cdot 10^{-1}$	$1,1 \cdot 10^{-1}$	$1,0 \cdot 10^{-1}$	

Pente des droites $\Delta f'/f'_o = \phi\ (f)$ des copolyundécanamide-undécanoates



Copolyundécanamide–undécanoates – Courbe $\left(\frac{\Delta L}{L}\right)_r = \phi \frac{\Delta L}{L}$

Figure 12



Polyundécanoate – Courbe $\Delta f'/f'_0 = \phi(f)$

Figure 13

B/ - COPOLYUNDECANAMIDE-NONANOATES.

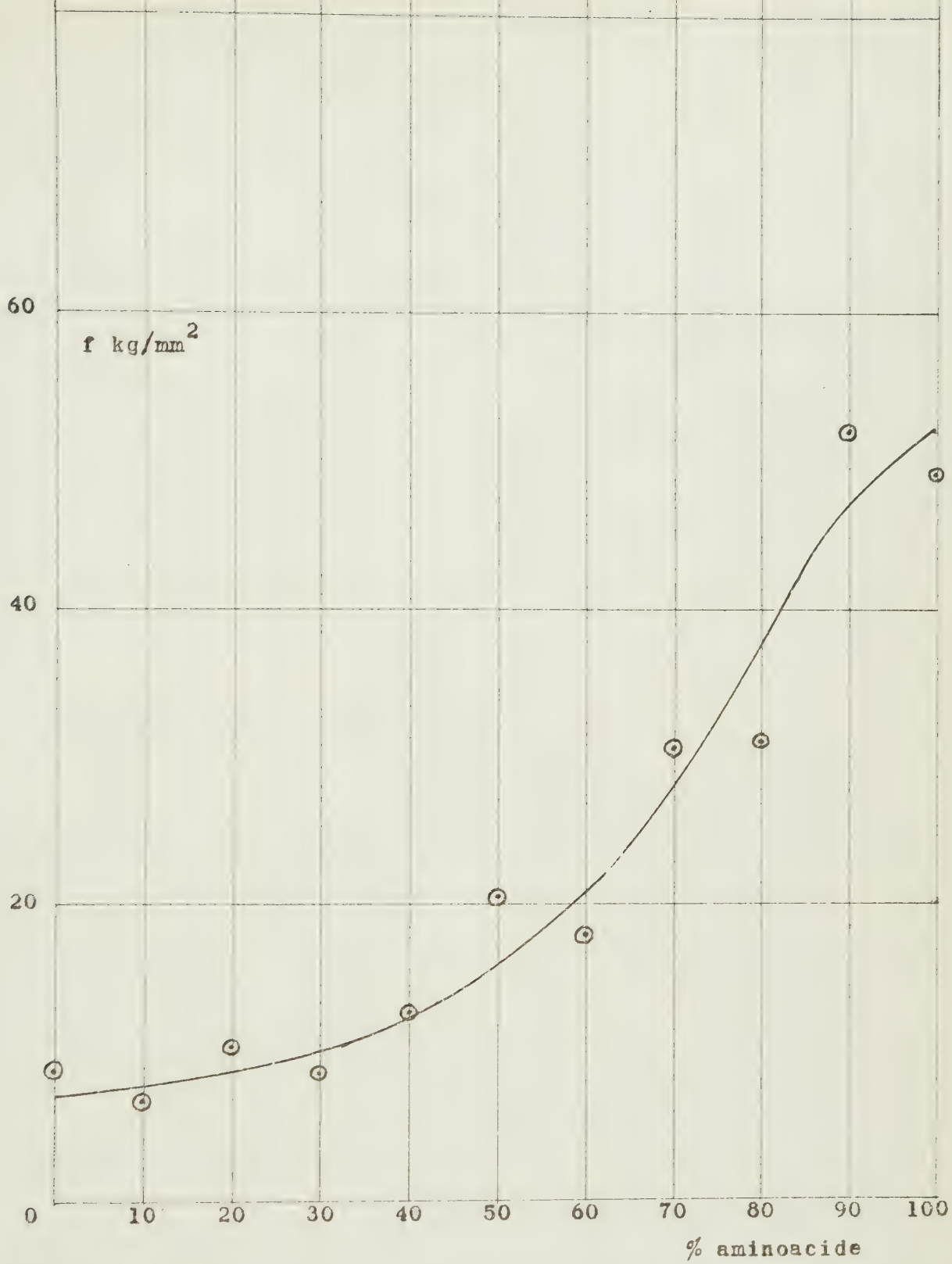
1/ - Diagrammes de traction.

Les résistances et allongements au "Yield point" et à la rupture sont groupés dans le tableau IV. Comme dans le cas précédent, la charge à la rupture est une fonction croissante de l'indice d'interaction hydrogène, mais la suppression de l'isomorphisme par l'utilisation de deux motifs de longueurs différentes, en rendant impossible l'établissement d'un certain nombre de ces interactions entraine une chute beaucoup plus rapide de la charge à la rupture en fonction du pourcentage d'acide alcool (Fig. 14).

Tableau IV

Copolyundécanamide-nonanoates

% d'aminoacide	f yield point kg/mm^2	$\frac{\Delta L}{L}$% yield point	f rupture kg/mm^2	$\frac{\Delta L}{L}$% rupture
Hydroxy-9	8	13	9	21
10%	7	13	7	20
20%	*	*	11	9
30%	*	*	9	9
40%	*	*	13	11
50%	20	14	20	25
60%	*	*	18	14
70%	28	15	31	25
80%	26	14	31	32
90%	47	18	52	28
Amino-11	35	15	49	45



Charge à la rupture des copolyundécanamide-nonanoates

Figure 14

Les allongements $\frac{\triangle L}{L}$ % au "yield point" sont du même ordre dans les deux séries; à la rupture ils sont plus faibles que pour les polyundécanamide-undécanoates et semblent liés au taux de cristallinité. En effet comme nous l'avons vu, ce taux est abaissé par la suppression de l'isomorphisme. Cette suppression entraine une désorganisation du réseau. Les liaisons intermoléculaires sont affaiblies et le fluage des molécules est par suite plus limité. Ces allongements passent aussi par un minimum pour de faibles pourcentages d'aminoacides, comme dans le cas précédent.

2/ - Diagrammes des grands cycles.

Les résultats expérimentaux sont groupés dans le tableau V. Ils sont pratiquement identiques à ceux obtenus avec les polyundécanamide-undécanoates, et les courbes $(\frac{\triangle L}{L})_r\% = f(\frac{\triangle L}{L})$ sont superposables, dans les limites des erreurs expérimentales.

3/ - Diagrammes des petits cycles fixés.

Les pentes des droites $\frac{\triangle f'}{f'_o} = \emptyset\ (f)$ sont données dans le tableau VI.

Comme dans le cas précédent, les pentes des droites décroissent avec l'augmentation du taux d'aminoacide et tendent rapidement vers la valeur du polyundécanamide.

Tableau V

Copolyundécanamide-nonanoates

Hydroxy-9		10 % d'aminoacide		20 % d'aminoacide		30 % d'aminoacide	
$\triangle L/L$	$(\triangle L/L)_r$	$\triangle L/L$	$(\triangle L/L)_r$	$\triangle L/L$	$(\triangle L/L)_r$	$\triangle L/L$	$(\triangle L/L)_r$
2,1	0,16	0,96	0,08	1,5	0,32	3,4	0,56
4,7	0,80	2,5	0,24	2	0,4	3,6	0,82
6,6	1,7	4,1	0,71	2,7	0,52	4,3	0,72
9	2,6	6,7	2,1	3,7	0,72	4,6	0,96

40% d'aminoacide		50% d'aminoacide		60% d'aminoacide		70% d'aminoacide	
$\triangle L/L$	$(\triangle L/L)_r$	$\triangle L/L$	$(\triangle L/L)_r$	$\triangle L/L$	$(\triangle L/L)_r$	$\triangle L/L$	$(\triangle L/L)_r$
2,7	0,32	4	0,16	4,9	0,72	4,2	0,48
3,9	0,48	5,7	0,48	6,4	0,81	7,3	0,96
4,7	0,7	8,3	1,5	6,9	1	9,5	1,44
6,9	1,44	14	8,9	10,1	2,3	12,7	2,88
						23	10,1

Tableau V (suite)

80% d'aminoacide		90% d'aminoacide		Amino-11	
$\Delta L/L$	$(\Delta L/L)_r$	$\Delta L/L$	$(\Delta L/L)_r$	$\Delta L/L$	$(\Delta L/L)_r$
5,1	0,4	4,1	0,48	3	0,32
6,05	0,52	7,4	0,96	4,6	0,64
8,2	0,96	10,2	1,6	6,5	1
10,5	1,68	12,7	2,4	9,7	2,1
14,2	3,9	15,3	3,7	12,5	3,2
		17	4,8	14,7	4,25

Tableau VI

% d'aminoacide	Hydroxy-9	10%	20%	30%	40%	50%
Pente des droites	$4 \cdot 10^{-1}$	$2,2 \cdot 10^{-1}$	$1 \cdot 10^{-1}$	$1,1 \cdot 10^{-1}$	$1 \cdot 10^{-1}$	$4 \cdot 10^{-1}$
% d'aminoacide	60%	70%	80%	90%	Amino-11	
Pente des droites	$1,5 \cdot 10^{-1}$	$1,3 \cdot 10^{-1}$	$1,3 \cdot 10^{-1}$	$0,9 \cdot 10^{-1}$	$1,0 \cdot 10^{-1}$	

Pente des droites $\Delta f'/f'_o = \phi(f)$ des copolyundécanamide-nonanoates.

CONCLUSIONS.

Le mode d'investigation que nous avons utilisé n'est pas assez précis pour pouvoir déterminer avec exactitude les lois qui régissent les phénomènes envisagés. Il permet cependant de comparer les différents produits entre eux.

C'est ainsi que nous pouvons dégager de cette étude les faits suivants :

- La charge à la rupture est une fonction croissante de l'indice d'interaction hydrogène.
- L'allongement $\frac{\triangle L}{L}$ % au "yield point" est sensiblement constant quel que soit le taux d'aminoacide.
- L'allongement $\frac{\triangle L}{L}$% à la rupture est lié au taux de cristallinité des produits.
- Au point de vue élasticité les copolymères ont des propriétés voisines.

Bibliographie.

1/ - J. KHALADJI Ann. Chim. 1, (1958)

2/ - P. CHEVENARD et G. CHAMPETIER
Bull. Soc. Chim. 13, 464 (1946).

3/ - W. CAROTHERS et R. HILL
J. Am. Chem. Soc. 54, 1579 (1952).

4/ - Fibers from Synthetic polymers
Elsevier p. 369.

C O N C L U S I O N S.

Nous avons préparé des copolyesteramides par copolycondensation d'un aminoacide (l'acide amino-11 undécanoïque) et de deux acides alcools (les acides hydroxy-11 undécanoïque et hydroxy-9 nonanoïque). L'acide hydroxy-11 undécanoïque a été préparé par action de l'hydroxyde d'argent sur l'acide bromo-11 undécanoïque. L'acide hydroxy-9 nonanoïque a été obtenu à partir du monométhylazélate de sodium par la méthode de BOUVEAULT et BLANC.

L'étude cinétique de la réaction de copolycondensation de l'aminoacide et de l'un des acides alcools a été effectuée en traçant les courbes d'évolution du degré de polycondensation en fonction du temps.

L'avancement de la réaction a été suivi par dosage des groupements terminaux. Le dosage des extrémités ioniques basiques a été fait par conductimétrie et celui des extrémités ioniques acides soit par conductimétrie, soit par l'emploi d'un indicateur coloré. Les extrémités hydroxyle ont été transformées avant dosage en extrémités acides par action de l'anhydride succinique.

Les résultats obtenus conduisent a envisager du point de vue cinétique une réaction de copolycondensation

séparée des monomères suivie ultérieurement de réarrangements. Cela semble provenir de la structure ionique de l'aminoacide $NH_3^+(CH_2)_{10}COO^-$ alors que l'acide alcool n'est pas ionisé et que les extrémités ioniques réagissent de préférence entre elles.

La réaction se déroule en trois stades :

- Pendant le premier, de courte durée, les extrémités ioniques basiques COO^- disparaissent très rapidement.
- Le deuxième stade également de courte durée est un stade de transition.
- Pendant le troisième stade le nombre d'extrémités ioniques reste pratiquement constant en fonction du temps, et est inversement proportionnel au pourcentage d'aminoacide initial.

La cinétique de la réaction est régie par la vitesse de polycondensation des extrémités hydroxyle. Un changement d'ordre de la réaction de polyestérification de 3 à 2 a été observé. Nous l'avons attribué a une catalyse par les extrémités ioniques acides NH_3^+.

L'obtention de copolymères est cependant rendue possible, malgré la copolycondensation séparée, par aminolyse des groupements ester formés, par échange interchaine ou par transfert de proton entre monomères.

Au point de vue des propriétés physiques, la diminution des interactions hydrogène interchaines due à l'introduction du motif ester se traduit par une chute brutale du point de fusion et de la viscosité en solution. Corrélativement, la solubilité des polymères augmente.

Dans le cas des polyundécanamide -undécanoates, un remplacement isomorphique des chainons amide par les chainons ester est mis en évidence par l'absence de minimum dans la courbe des points de fusion en fonction du pourcentage d'aminoacide.

En ce qui concerne la structure de ces produits l'étude des clichés obtenus par diffraction des rayons X a montré la coexistence des deux réseaux, polyester et polyamide, jusqu'à 30% d'aminoacide. Au delà seul le réseau polyamide subsiste.

Un phénomène du même ordre intervient dans les propriétés mécaniques. La charge à la rupture des copolycondensats décroît avec le remplacement des groupes amide par les groupes ester. L'allongement à la rupture semble lié au taux de cristallinité des produits, qui passe par un minimum aux alentours de 20% d'aminoacide. Aucun des produits obtenus ne présente un caractère de haute élasticité analogue à celui qui est observé dans le cas des polyesteramides décrits dans la littérature. Pour ces derniers produits le caractère de haute élasticité est dû à la modification par des diisocyanates, ce qui entraine une augmentation importante de la longueur des chaines, ainsi que la création de pontage entre celles-ci, par réaction sur les atomes d'hydrogène des fonctions amide secondaire.

Table des Matières

INTRODUCTION..... 1

CHAPITRE I - PREPARATION DES MONOMERES

Préparation de l'acide hydroxy-11 undécanoïque..... 4

Préparation de l'acide hydroxy-9 nonanoïque..... 6

Bibliographie..... 9

CHAPITRE II - ETUDE CINETIQUE DE LA COPOLYCONDENSATION

INTRODUCTION..... 10

RESULTATS EXPERIMENTAUX..... 12

a/ - Dosage des groupements acides..... 12

b/ - Dosage des groupements basiques..... 14

c/ - Dosage des groupements hydroxyle..... 15

- Cas des polyesters..... 15

- Cas des polyesteramides..... 17

1/ - Polycondensation des acides alcools en C_9 et C_{11} 20

2/ - Copolycondensation du mélange d'un aminoacide et d'un acide alcool..... 21

INTERPRETATION THEORIQUE DES RESULTATS EXPERIMENTAUX 28

ETUDE DES REARRANGEMENTS ENTRE POLYESTERS ET POLYAMIDES 34

Introduction..... 34

Résultats expérimentaux..... 37

a/ - Action d'un aminoacide sur un polyester..... 37

b/ - Action d'un acide alcool sur un polyamide.... 38

MECANISME REACTIONNEL DE LA COPOLYCONDENSATION.... 41

Bibliographie..... 43

CHAPITRE III - PROPRIETES PHYSIQUES

Aspect physique..... 45

Fusion..... 45

Solubilités..... 47

Viscosités en solution..... 50

Bibliographie..... 52

CHAPITRE IV - STRUCTURE CRISTALLINE

Introduction..... 53

Distances des plans réticulaires dans les homopolymères 54

a/ - Polyundécanoate et polynonanoate..... 54

b/ - Polyundécanamide..... 55

Distances des plans réticulaires dans les copolycondensats 55

Interprétation..... 59

a/ - Polyundécanamide-undécanoates..... 59

b/ - Polyundécanamide-nonanoates..... 60

Bibliographie..... 62

CHAPITRE V - PROPRIETES MECANIQUES

Introduction..... 63

Technique expérimentale..... 64

a/ - filage..... 64

b/ - types d'essais..... 64

Résultats expérimentaux..... 66

Influence de la longueur de l'éprouvette..... 66

A/ - Copolyundécanamide-undécanoates..... 67

1/ - Diagrammes de traction..... 67

2/ - Diagrammes des grands cycles..... 70

3/ - Diagrammes des petits cycles fixés..... 73

B/ - Copolyundécanamide-nonanoates..... 75

1/ - Diagrammes de traction..... 75

2/ - Diagrammes des grands cycles..... 77

3/ - Diagrammes des petits cycles fixés..... 77

Conclusions..... 80

Bibliographie..... 80

CONCLUSIONS..... 81

DEUXIÈME THESE

Propositions données par la Faculté

Polymères de coordination

Vu et approuvé :

Paris, le 11 Mai 1962

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

Marc ZAMANSKY

Vu et Permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris

Jean ROCHE